



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

Síntesis, microestructura y propiedades de materiales multiferroicos basados en BiFeO_3

Mara Bernardo Sacristán

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Amador Caballero Cuesta

Dra. María Teresa Jardiel Rivas



Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Madrid 2013

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) bajo el marco del proyecto del plan nacional MAT 2010-16614, “Eco-friendly soft processing of electroceramics”, y bajo el programa de becas de formación del profesorado universitario (FPU) (AP2008-00053) del Ministerio de Educación Cultura y Deporte

A mi padre, a mi madre

A Carlos

Índice:

Resumen	11
Abstract	17
Capítulo 1: Introducción	23
1.1 Materiales multiferroicos	23
1.2 Estructura del BiFeO ₃	29
1.3 Fases y equilibrio en el sistema Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	32
1.4 Síntesis de BiFeO ₃	35
1.4.1 Síntesis por vía de mezcla de óxidos	35
1.4.2 Síntesis por vía química	38
1.4.1 Síntesis mecanoquímica	40
1.5 Obtención de materiales densos de BiFeO ₃ en volumen	41
1.5.1 Química de defectos en materiales de BiFeO ₃	43
1.5.2 Obtención de materiales policristalinos de BiFeO ₃ dopado	44
1.6 Obtención de láminas delgadas de BiFeO ₃	46
1.7 Respuesta electromagnética en materiales de BiFeO ₃	48
1.7.1 Respuesta eléctrica en materiales de BiFeO ₃	48
1.7.2 Respuesta magnética en materiales de BiFeO ₃	53
1.8 Referencias bibliográficas	55
Capítulo 2: Metodología experimental y técnicas de caracterización	63
2.1 Síntesis y preparación de materiales	63
2.1.1 Materiales de partida	64
2.1.2 Síntesis de materiales por mezcla de óxidos	64
2.1.3 Síntesis de materiales por coprecipitación	66
2.1.4 Síntesis de materiales por vía mecanoquímica	67
2.1.5 Conformado y sinterización de los materiales	67
2.1.1 Preparación de pares de difusión	68
2.2 Técnicas y métodos de caracterización	68
2.2.1 Medida del tamaño de partícula: Laser-Coulter	68
2.2.2 Análisis termogravimétrico-termodiferencial	69
2.2.3 Microscopía de calefacción	70
2.2.4 Dilatometría de alta temperatura	70
2.2.5 Medida de la densidad	71

2.2.6 Difracción de rayos X	72
2.2.7 Microcopía electrónica de barrido	76
2.2.8 Análisis de imagen	80
2.2.9 Microcopía electrónica de transmisión	81
2.2.8 Espectroscopía Mössbauer	83
2.2.9 Espectroscopía Raman	84
2.2.10 Absorción de rayos X	85
2.2.11 Medidas eléctricas	86
2.2.12 Medidas magnéticas	91
2.3 Referencias bibliográficas	92
Capítulo 3: Síntesis de BiFeO₃	95
3.1 Introducción	95
3.2 Síntesis de BiFeO ₃ vía mezcla de óxidos	97
3.2.1 Evolución del sistema Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ con la temperatura	97
3.2.2 Origen de la presencia de fases secundarias	104
3.2.2.1 Efecto del tiempo de reacción	105
3.2.2.2 ¿Descomposición de la fase BiFeO ₃ durante el enfriamiento?	108
3.2.2.3 ¿Estado de equilibrio termodinámico?	110
3.2.3 Mecanismo de reacción en estado sólido	116
3.3 Síntesis de BiFeO ₃ vía de coprecipitación	125
3.4 Síntesis de BiFeO ₃ por vía mecanoquímica	132
3.4.1 Obtención de BiFeO ₃ por mecanosíntesis	132
3.4.2 Evolución térmica del BiFeO ₃ obtenido por mecanosíntesis	138
3.5 Conclusiones	140
3.6 Referencias bibliográficas	141
Capítulo 4: Síntesis de BiFeO₃ dopado con Ti⁴⁺, Nb⁵⁺ o W⁶⁺	143
4.1 Introducción	143
4.2 Síntesis de BiFeO ₃ dopado con Ti ⁴⁺ vía mezcla de óxidos	145
4.2.1 Síntesis de Bi(Fe,Ti)O ₃ vía mezcla de óxidos	145
4.3 Síntesis de BiFeO ₃ dopado con Nb ⁵⁺ vía mezcla de óxidos	156
4.3.1 Síntesis de Bi(Fe,Nb)O ₃ vía mezcla de óxidos	156
4.3.2 Síntesis de Bi(Fe,Nb)O ₃ por activación mecanoquímica	162
4.4 Síntesis de BiFeO ₃ dopado con W ⁶⁺ vía mezcla de óxidos	156
4.4.1 Síntesis de Bi(Fe,W)O ₃ vía mezcla de óxidos	173
4.4.2 Síntesis de Bi(Fe,W)O ₃ por activación mecanoquímica	177

4.5 Conclusiones	189
4.6 Referencias bibliográficas	192
Capítulo 5: Sinterización y microestructura de materiales basados en BiFeO₃	195
5.1 Introducción	195
5.2 Densificación de los materiales	196
5.2.1 Sinterización no isoterma	199
5.2.2 Sinterización isoterma	205
5.3 Evolución de las fases cristalinas	207
5.4 Evolución de la microestructura	213
5.5 Conclusiones	231
5.6 Referencias bibliográficas	232
Capítulo 6: Materiales de BiFeO₃ dopado con Ti⁴⁺: nanoestructura y propiedades	235
6.1 Introducción	235
6.2 Análisis de la nanoestructura	236
6.3 Propiedades eléctricas	247
6.4 Propiedades magnéticas	253
6.5 Conclusiones	258
6.6 Referencias bibliográficas	259
Conclusiones	261
Conclusions	267

Resumen

Planteamiento y objetivos de la tesis

El trabajo expuesto en la presente memoria de tesis lleva por título “*Síntesis, microestructura y propiedades de materiales multiferroicos basados en BiFeO_3* ”. El trabajo se plantea en dos grandes bloques. En primer lugar se estudian diferentes métodos de síntesis de este compuesto con el objeto de eliminar o minimizar la presencia de fases secundarias persistentes. El origen y naturaleza de estas fases es todavía objeto de discusión en la bibliografía, si bien se sabe que tienen un efecto negativo sobre las propiedades finales del material. En segundo lugar, sobre los materiales sintetizados con mejores características se procede al estudio de su densificación y evolución de la

microestructura. En aquellos materiales densos y con microestructura controlada se procede a la caracterización de su respuesta eléctrica y magnética en relación con las características microestructurales de los materiales.

Los materiales multiferroicos presentan un elevado potencial de aplicación en el campo de la electrónica. Una de sus aplicaciones que más interés han despertado es su potencial para poder fabricar memorias que combinen las ventajas de las memorias magnéticas con las de las memorias ferroeléctricas. La ferrita de bismuto, BiFeO_3 , es uno de los materiales multiferroicos más prometedores y estudiado en los últimos años. El elevado interés por este material reside en sus elevadas temperaturas de transición de fase ($T_{\text{Néel}} = 370^\circ\text{C}$; $T_{\text{Curie}} = 873^\circ\text{C}$), es el único material conocido hasta la fecha que podría ser usado como multiferroico a temperatura ambiente. El reciente descubrimiento de una polarización eléctrica espontánea anormalmente elevada ($\sim 50\text{-}60 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en láminas delgadas de BiFeO_3 a temperatura ambiente dio lugar a un renovado interés en este material que se prolonga hasta la actualidad.

La síntesis del compuesto BiFeO_3 como una única fase es todavía un tema en discusión. Los intentos de obtención de la fase BiFeO_3 mediante el método estándar de mezcla de óxidos resultan habitualmente en productos multifásicos donde la fase BiFeO_3 aparece acompañada de pequeñas cantidades de fases parásitas. La reacción de formación de la fase BiFeO_3 compite con la reacción de formación de la fase parásita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y en el entorno de 800°C , en algunos casos la fase BiFeO_3 puede dejar de ser estable y empezar a descomponer. Este comportamiento se ve además afectado en el caso de la preparación de materiales dopados. En vista de estas dificultades, en la bibliografía se han propuesto diferentes métodos de síntesis alternativos, sin embargo no existe un acuerdo general acerca de cómo obtener esta fase. En el origen de este problema está el desconocimiento que existe en cuanto a los mecanismos de reacción involucrados y su interacción con las fases secundarias que aparecen en el sistema. Cabe decir de hecho, que ni siquiera existe un acuerdo sobre la naturaleza del diagrama de fases binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La dificultad para controlar las fases parásitas del sistema se propaga a la etapa de consolidación del material. El tratamiento térmico necesario para

la densificación del material propicia la evolución de las fases presentes en el sistema y puede hacer que se pierda el control de la microestructura. En este punto es necesario determinar cuidadosamente los parámetros del tratamiento de sinterización, en particular el rango de temperaturas y tiempos, para evitar fenómenos de descomposición de la fase ferrita. Por otro lado el uso de cationes dopantes, incorporados como modificadores de la respuesta eléctrica, puede permitir también el control de la microestructura balanceando los fenómenos de difusión y por tanto el crecimiento cristalino. La respuesta electromagnética del material final será consecuencia de su microestructura.

Dentro de este marco, los objetivos del presente trabajo de tesis pueden resumirse del siguiente modo:

- Estudiar la síntesis del BiFeO_3 como fase pura para determinar el mecanismo de reacción y su interacción con la formación de fases secundarias. Determinar los métodos de síntesis más adecuados para minimizar la presencia de fases parásitas.
- Sintetizar materiales de BiFeO_3 dopados con cationes donores como Ti, Nb y W seleccionando el método de síntesis más adecuado en cada caso para minimizar la presencia de fases parásitas.
- Preparar materiales densos con microestructura controlada tanto de los materiales dopados como sin dopar. Determinar los parámetros adecuados para los tratamientos de sinterización y relacionarlos con el desarrollo microestructural observado.
- Correlacionar las características microestructurales con el comportamiento ferroeléctrico y magnético observado en los materiales de interés.

Desarrollo de la tesis

La memoria de tesis está estructurada en 6 capítulos y unas conclusiones generales: un primer capítulo de revisión, el capítulo segundo con los detalles de las técnicas usadas y procedimientos experimentales, el tercer capítulo dedicado a la síntesis del BiFeO_3 puro, el capítulo cuarto sobre la síntesis de los materiales dopados, el quinto capítulo que se centra en la sinterización para la obtención de materiales densos y su caracterización, el

capítulo 6 se centra específicamente en los resultados obtenidos con el material dopado con Ti debido a su especial interés, y por último un resumen de las conclusiones generales.

En el primer capítulo, la revisión bibliográfica se centra en resumir y comentar de una manera crítica la información disponible en la bibliografía para abordar los problemas objeto de la tesis. Tras una breve introducción sobre los materiales multiferroicos, se centra en las características del BiFeO_3 . Se hace una revisión crítica de las dificultades para sintetizar este material recogidas en la bibliografía, así como de los datos existentes sobre su estabilidad y los diagramas de fases en equilibrio relacionados. Se evalúan diferentes métodos de síntesis y las discrepancias observadas entre diferentes trabajos. Posteriormente se aborda la información existente sobre la sinterización del material y se recoge brevemente la preparación de láminas. Por último se analiza la variedad de propiedades , contradictorias en numerosos casos, que se han publicado para estos materiales.

En el capítulo segundo se recogen los detalles experimentales generales relacionados los métodos de síntesis empleados, sinterización y caracterización de muestras. Se recogen las diferentes técnicas y los detalles de la preparación de muestras. También en este capítulo, se explican algunos aspectos específicos de estos materiales en relación con los métodos de caracterización usados, que pueden dar lugar a artificios experimentales y podrían ser relevantes para entender la discrepancia de algunos resultados publicados en la bibliografía.

El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos en cuanto a la síntesis del BiFeO_3 sin dopar. Se utilizan el método a partir de óxidos, la coprecipitación y la síntesis mecano química. Mediante experimentos realizados a partir de óxidos se consigue describir el camino de reacción de la fase BiFeO_3 pura. Sin embargo, la fase BiFeO_3 en condiciones de presión atmosférica no es termodinámicamente estable dentro del sistema pseudobinario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Aunque no sea detectado inequívocamente, es posible la existencia de una pequeña fracción de Fe^{2+} en configuración de bajo espín, que puede constituir el tercer componente del sistema ternario , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, en la que la fase BiFeO_3 se equilibra con las fases secundarias observadas . El método de síntesis de coprecipitación da lugar a muestras con una mayor proporción de fases secundarias respecto a las obtenidas por

mezcla de óxidos. En cambio, mediante la técnica de mecano-síntesis es posible obtener un polvo en el que la fase BiFeO_3 es la única fase cristalina observada.

La síntesis de los materiales dopados se presenta en el capítulo 4. Los resultados indican que es posible sintetizar BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} (en presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias) mediante un procedimiento de mezcla de óxidos y además, se controla la formación de fases secundarias respecto a lo observado en ausencia de dopante, reduce el tamaño de grano y mejora la homogeneidad. En cambio, la adición de una pequeña cantidad de Nb^{5+} o W^{6+} durante la síntesis del BiFeO_3 , modifica el camino de reacción dando lugar a una evolución de fases diferente a la observada en la composición sin dopar. En el caso de la composición dopada con Nb^{5+} , el niobio se incorpora parcialmente a las partículas de BiFeO_3 , resultando en una distribución heterogénea del tamaño de partícula donde sólo se detectó niobio en las partículas más pequeñas. La incorporación de W^{6+} da lugar a una gran cantidad de fases secundarias, ya que genera una fase intermedia que secuestra parte del Bi^{3+} . Para estos materiales la ruta de síntesis mecanoquímica es la conduce a un mejor resultado.

En el capítulo quinto se aborda la sinterización y caracterización microestructural de los materiales de ferrita de bismuto sintetizados con un contenido menor de fases secundarias. Se estudio el rango de temperaturas y tiempos de trabajo en los que se puede llevar a cabo la sinterización del material. Para los materiales sin dopar y dopados con Ti^{4+} se obtienen materiales de elevada densidad con microestructuras controladas y cantidades relativamente pequeñas de fases secundarias. Se observa un efecto microestructural de fuerte inhibición del crecimiento cristalino al incorporar Ti^{4+} que además parece retrasar la descomposición de la ferrita. Los granos se estabilizan con dominios en el orden de 40-50 nm. En los materiales dopados con Nb^{5+} y W^{6+} , las reacciones intermedias condicionan la evolución del material. Aparecen fases nuevas que originan fases muy difíciles de eliminar. En el caso del dopado con W^{6+} , se forma una fase de baja temperatura que secuestra el Bi^{3+} y promueve la descomposición de la fase ferrita.

El capítulo sexto se centra en el estudio en profundidad del material dopado con Ti^{4+} . La estructura de nanogranos observada en el capítulo

anterior se analiza en profundidad. Mediante el estudio con HR-TEM y STEM ha sido posible identificar una segregación de Ti^{4+} en las interfases de los nanogranos. Esta segregación produce un efecto de anclaje de las interfases por efecto del solutos que las impide moverse y como consecuencia, la microestructura resultante en las cerámicas de BiFeO_3 dopadas con Ti^{4+} está compuesta por granos de un tamaño en la escala de decenas de nanómetros separados unos de otros por capas enriquecidas en titanio. Esta nanoestructura controla tanto las propiedades eléctricas como las magnéticas. Respecto a las propiedades eléctricas, estas capas ricas en titanio generan una alta resistencia eléctrica aumentando por tanto la resistividad d.c. del material. En cuanto a las propiedades magnéticas, la presencia de dominios cristalinos nanométricos de menor tamaño que la longitud de onda que el cicloide de espín origina un comportamiento de tipo ferrimagnético con el campo coercitivo más elevado de los hasta ahora publicados en la bibliografía para materiales multiferroicos basados en BiFeO_3 .

Por último al final de la memoria, se agrupan las conclusiones generales resumiendo todas las que se han ido obteniendo en los diferentes capítulos, donde se describen los resultados más significativos y su fundamento físico-químico.

Abstract

Approach and Objectives

The work expounded in the present Thesis report is entitled “*Síntesis, microestructura y propiedades de materiales multiferroicos basados en BiFeO₃*” and it is divided in two mayor blocks. In one first block different synthesis methods for obtaining BiFeO₃ based materials are tested in order to minimize (or even remove) the presence of unwanted secondary phases. Although the origin and nature of these phases is still source of discussion in current bibliography, it is well-known that they represent a serious drawback for the multiferroic properties of these materials. In the second block, the powders synthesized with the lower contents of secondary phases are subjected to sintering treatments, and subsequently those showing high density and a

controlled microstructure are electrical and magnetically characterized establishing the corresponding properties-microstructure relationships.

Multiferroic materials evidence a tremendous potential for applications in the field of electronics like for example the fabrication of memories combining the advantages of magnetic and ferroelectric memories in one single material. BiFeO₃ bismuth ferrite is one of the most promising multiferroics since it presents considerably high phase-transition temperatures ($T_{\text{Néel}} = 370^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{Curie}} = 873^{\circ}\text{C}$), so far being the only known material which might be used as a multiferroic at room temperature. Also an anomalously large spontaneous polarization of 50–60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ have been recently reported for BiFeO₃ epitaxially grown thin films, thus renewing the interest on this particular material.

The synthesis of single-phase BiFeO₃ is however tricky, being source of discussion in current research. Attempts to produce single-phase BiFeO₃ by using the standard mixed-oxides processing usually result in multiphase systems in which small amounts of parasite phases come with the BiFeO₃. Actually the formation of BiFeO₃ competes with the formation of the secondary Bi₂Fe₄O₉ phase and sometimes this can also produce the decomposition of the perovskite lattice of BiFeO₃ at temperatures around 800°C. This scenario can be affected also when incorporating dopants, so alternative synthesis methods have been proposed to overcome these difficulties; up to date however there is no general agreement on how to obtain the pure BiFeO₃ single-phase. The origin of these discrepancies must be found on the absence of a precise description of the reaction pathways involved in the formation of the different phases. Not even the nature of the binary Bi₂O₃-Fe₂O₃ phase diagram has been clarified yet.

The difficulty in controlling the formation of parasite phases also reaches the consolidation step. The secondary phases evolve during the thermal treatment applied to densify the material, and this can lead to an uncontrolled microstructure. Accordingly the sintering conditions (particularly the sintering temperature and time) must be carefully determined also to avoid the ferrite decomposition. On the other hand the incorporation of dopants, particularly those added to modify the electric response, can also contribute to control the microstructural development by balancing the diffusion and the

crystal growth phenomena. At the end the electromagnetic response will be a consequence of the attained microstructure.

Within this frame, the main objectives of the present work can be abridged as follows:

- To study the synthesis of single-phase BiFeO_3 in order to describe the reaction pathways and the interaction with the formation of secondary phases, determining which synthesis processes are more suitable to minimize the presence of these parasite phases.
- To synthesize BiFeO_3 materials doped with donor dopants like Ti, Nb or W, selecting in each case the synthesis route leading to the lowest amount of secondary phases.
- To obtain dense materials with controlled microstructure for both the undoped and the doped materials, determining the sintering parameters and their relation with the microstructural development.
- To correlate the microstructural characteristics with the obtained ferroelectric and magnetic behavior.

General Description

The present thesis is structured into 6 chapters plus one final chapter of general conclusions: a first state-of-the-art review chapter, a second chapter detailing the experimental procedures and characterization techniques, a third chapter devoted to the synthesis of pure single phase BiFeO_3 , a fourth chapter describing the preparation of BiFeO_3 doped materials, a fifth chapter focused on the sintering of dense materials, a sixth chapter presenting the exclusive results obtained when doping BiFeO_3 materials with Ti, and a final chapter which summarizes the overall conclusions.

In the first chapter, the bibliographic review focuses on summarizing and critically commenting the information available in the literature to address the problems tackled in the present thesis. After a brief summary of the main properties of multiferroic materials, the chapter then ponders the singular characteristics of BiFeO_3 . An extensive survey is performed on the difficulties for synthesizing this material as a pure single phase, as well as on its stability

and the related phase diagrams. Different synthesis methods are evaluated bearing in mind that serious discrepancies have been reported. Following, information regarding the sintering process is presented and a quick look to the preparation of thin film based geometries is also conducted. Finally the variety of published properties, some contradictory, is as well considered.

Chapter two collects the experimental details of the synthesis methods and sintering conditions used in this work. Also the characterization techniques and the preparation of samples for the different measuring procedures are described in this chapter. Particularly, some specific features of these materials in relation to the characterization measurements are meticulously analyzed: as evidenced, a misguided interpretation of the obtained data can lead to experimental artifacts that actually explain the discrepancies observed in the literature.

The third chapter displays the results obtained when chasing the synthesis of undoped BiFeO_3 . Methods like solid state processing, co-precipitation and mechanochemical synthesis are tested. In particular the reaction pathways for the obtaining of pure BiFeO_3 have been successfully described on samples prepared from the mixed-oxides route. Evidence is found that under atmospheric conditions the single BiFeO_3 phase is thermodynamically unstable in the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 pseudo-binary system; although not detected unequivocally, a small fraction of Fe^{2+} ions in low spin configuration is likely to be present in the material, constituting the third component of a Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - FeO ternary system in which the BiFeO_3 phase coexists in equilibrium with some other phases. The co-precipitation route on the other hand leads to an increased proportion of secondary phases, whereas when using the mechanosynthesis processing a powder is achieved in which the pure BiFeO_3 is the sole crystalline phase.

The synthesis of the doped- BiFeO_3 materials is presented in chapter four. Results indicate that a Ti^{4+} -doped BiFeO_3 powder with a tiny amount of secondary phases can be synthesized through the mixing oxide procedure; the presence of the dopant inhibits the formation of secondary phases, reducing also the grain size and improving the homogeneity. On the contrary, the addition of Nb^{5+} or W^{6+} modifies the reaction pathways leading to a different phase evolution. More specifically Nb^{5+} ions unevenly incorporate to the BiFeO_3 particles and promote a heterogeneous particle size distribution

(niobium being only detected in the smaller particles). On the other hand, the incorporation of W^{6+} gives place to a large amount of secondary phases through the formation of an intermediate phase which partially retains the starting Bi^{3+} . Again, better results can be obtained if the Nb^{5+} - and W^{6+} -doped compositions are prepared by mechanochemical processing.

The fifth chapter focuses on defining the sintering conditions and characterizing the microstructure of the bismuth ferrite ceramics. Different sintering temperatures and dwell times are tested and optimized as a function of density. High density specimens with controlled microstructure and a relatively low amount of secondary phases are obtained for the undoped and Ti^{4+} -doped compositions. Besides, a strong inhibition of the crystalline growth is observed in the titanium doped samples, which also delays the decomposition of the ferrite phase: an inner structure is stabilized at the nanometric scale in which $BiFeO_3$ grains show crystalline domains no larger than 40-50 nm. However in the Nb^{5+} - and W^{6+} -doped materials, the intermediate reactions determine the overall evolution and new and hard to remove secondary phases are formed in these systems; particularly a low temperature phase is formed in the tungsten doped compositions which retains the Bi^{3+} ions and promotes the decomposition of the ferrite structure.

In view of previous results, chapter six exclusively deals with the in-depth analysis of the Ti^{4+} -doped material and its singular nanostructure. A comprehensive study by means of HRTEM and STEM measurements reveals the segregation of Ti^{4+} to the boundaries of the nanograins, thereby producing a solute drag effect which impedes the movement of these boundaries and leads to the following micro-nanostructure: Ti^{4+} -doped $BiFeO_3$ ceramics are composed by grains of a few nanometers in size separated by alternate Ti-rich interfaces. Visibly, this complex nanostructure is responsible for the changes produced in both the electrical and the magnetic properties of $BiFeO_3$ upon titanium doping. On one hand the Ti-rich interfaces act as resistive layers that increase the direct-current (dc) resistivity of the material. On the other hand, the existence of nanometric crystalline domains with a size clearly below the spin cycloid wavelength causes a ferrimagnetic-like behavior with the highest coercive field ever reported for $BiFeO_3$ -based multiferroic materials.

Finally at the end of this report, the conclusions derived from the different chapters are gathered together in one brief summary describing the most significant results and their physicochemical meaning.

CAPÍTULO 1:

Introducción: Multiferroicos y BiFeO_3

1.1 Materiales multiferroicos

Los materiales multiferroicos, según su definición original, son aquellos que presentan simultáneamente al menos dos de las tres comúnmente llamadas propiedades ferro: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. Estas propiedades consisten en la presencia de una polarización eléctrica, magnetización o deformación elástica permanente que puede ser ciclada por la acción de un campo eléctrico, magnético o una presión respectivamente (**figura 1.a**) ^[1]. Actualmente el término multiferroico está extendido a materiales con otros tipos de orden magnético tales como

ferrimagnetismo, antiferromagnetismo [2] e incluso la presencia de un orden ferrotoroidico [3, 4].

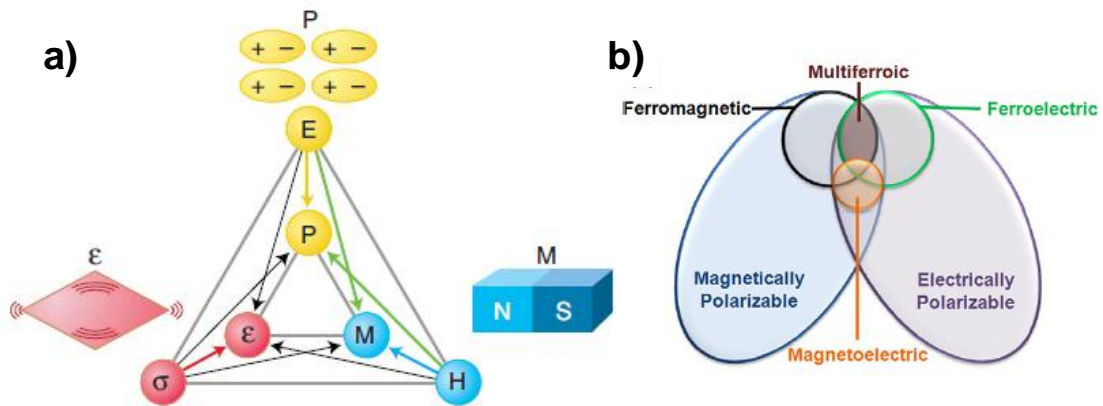


Figura 1. Representación esquemática del control de fases en materiales ferroicos y multiferroicos [7] Las flechas verdes representan las interacciones adicionales producidas por el acoplamiento magnetoelectrico donde un campo magnético puede controlar la polarización eléctrica (P) y un campo eléctrico puede controlar la magnetización (M) (a). Relaciones entre los materiales multiferroicos y magnetoelectricos [2] (b).

Una de las categorías más interesantes dentro de los materiales multiferroicos son los llamados multiferroicos magnetoelectricos. En este tipo de materiales las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo (o bien ferrimagnetismo o antiferromagnetismo) no sólo coexisten sino que además están acopladas entre sí. Este acoplamiento, conocido como acoplamiento magnetoelectrico, abre una nueva posibilidad por la cual un campo magnético podría controlar la polarización eléctrica o un campo eléctrico la magnetización [2, 5, 6]. La coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo no es una condición suficiente para el acoplamiento magnetoelectrico, dentro de los multiferroicos solo un subgrupo de materiales cumple con esa condición (**figura 1.b**). En la práctica, el acoplamiento magnetoelectrico puede darse de manera directa o bien indirectamente a través de las deformaciones de la red. En el primer caso, la aplicación de un campo eléctrico cambia la simetría local que ve el catión magnético cambiando la dirección de la orientación del spin. En el caso del acoplamiento indirecto, este cambio de simetría local sucede mediante una deformación elástica de la red [2]. Este tipo de acoplamiento abre la puerta a la preparación de materiales compuestos con acoplamiento magnetoelectrico. A modo de ejemplo la combinación formada por un material piezoelectrico íntimamente unido a un material magnetoeelástico puede dar

lugar a un comportamiento multiferroico acoplado a través de las deformaciones de la red.

Los multiferroicos magnetoelectrónicos pueden ser empleados tanto para aplicaciones típicas de materiales ferroeléctricos como de materiales ferromagnéticos. Sin embargo, las aplicaciones potenciales más interesantes de los materiales multiferroicos residen en la posibilidad de revertir la magnetización mediante la aplicación de un campo eléctrico (o viceversa), consecuencia del efecto magnetoelectrónico. El grado extra de libertad proporcionado por el efecto magnetoelectrónico da lugar a nuevas posibles aplicaciones tales como dispositivos de resonancia electromagnéticos controlados a través de campos eléctricos, transductores con piezoelectricidad eléctricamente modulable o, las más atractivas, en el campo de memorias de almacenamiento de datos. Las memorias multiferroicas permitirían que la información sea escrita mediante un campo eléctrico y leída magnéticamente. Esto es especialmente atractivo ya que permitiría explotar las ventajas tanto de las memorias de acceso ferroeléctrico (FeRAM's) como de las memorias magnéticas (MRAM's) y, por tanto, evitar los problemas asociados con la lectura de las memorias FeRAM y la escritura de las memorias magnéticas.

Las memorias magnéticas comerciales emplean un campo magnético para la escritura de la información con dos estados de magnetización (+M y -M) que representan los bits magnéticos "0" y "1". Con el fin de proteger los datos almacenados en las memorias magnéticas, suelen emplearse materiales magnéticos duros (que requieren un elevado campo coercitivo para el borrado de la información) [8]. Sin embargo, el empleo de este tipo de materiales hace que también se requieran campos magnéticos muy elevados para la escritura de estas memorias (lo suficientemente elevados para poder revertir el estado de magnetización). Esto conlleva un elevado gasto energético así como una baja velocidad de escritura. Desde este punto de vista, actualmente se considera que la escritura de la información directamente a través de un campo eléctrico podría solventar ambos problemas y por tanto, esta posibilidad aún por desarrollar [4] se ha convertido en uno de los motores fundamentales para la investigación de materiales multiferroicos.

En el año 1966 fue descubierto el primer material que presentaba simultáneamente propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas: la boracita de níquel yodo $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [9]. A este le siguió la síntesis de varias boracitas multiferroicas, todas ellas con estructuras muy complejas con muchos átomos por fórmula y más de una fórmula por celdilla unidad. Debido a la complejidad de estas estructuras [10], a pesar de su incalculable valor para demostrar el concepto, resultan muy poco útiles de cara a posibles aplicaciones. La búsqueda de otros magnetoelectrónicos comenzó en Rusia basándose en la idea de remplazar el catión B de óxidos ferroeléctricos de tipo perovskita ABO_3 de configuración d^0 por otros cationes con orden magnético. Sin embargo, los intentos de diseño de materiales multiferroicos que combinaran ferromagnetismo y ferroelectricidad en la misma fase resultaron extremadamente difíciles lo que frenó muy notablemente la investigación en el campo. Sin embargo, avances recientes en la comprensión de los fundamentos implicados en la coexistencia de los órdenes magnéticos y ferroeléctricos, combinados con los avances en las técnicas de síntesis y en nuevos métodos de caracterización, ha dado lugar a una nueva oleada de actividad en este campo de investigación [7].

Los materiales multiferroicos pueden dividirse en dos grandes tipos: los multiferroicos monofásicos y los materiales compuestos o composites. Los multiferroicos monofásicos son aquellos en los que una sola fase es la que presenta varias propiedades de tipo ferro. Los composites en cambio son sistemas formados por varias fases cada una de ellas con una distinta propiedad ferro, por ejemplo una ferroeléctrica y otra ferromagnética. En el caso de los materiales compuestos, como se comentó anteriormente, el acoplamiento magnetoelectrónico es indirecto vía tensiones elásticas en la red cristalina. Existen distintos tipos de materiales compuestos multiferroicos según la distribución de sus fases y, de hecho, algunos trabajos publicados en la bibliografía recogen una mejora en la magnitud del factor de acoplamiento de varios órdenes de magnitud respecto a los sistemas monofásicos [2, 4].

Sin embargo, un multiferroico monofásico con un fuerte acoplamiento entre los órdenes ferroeléctrico y ferromagnético permitiría un control simple de la naturaleza magnética del material a través de la aplicación de campos eléctricos. Desafortunadamente, el número de multiferroicos monofásicos conocidos (bien en la naturaleza o bien sintéticos) no es muy elevado. Nicola A.

Hill ^[10], propone, en un trabajo publicado en el año 2000, que los motivos de la escasez de este tipo de materiales son principalmente intrínsecos. Los requisitos de simetría y de propiedades eléctricas, suponen ciertas limitaciones a la existencia de materiales magnetoelectrónicos. Desde el punto de vista de la simetría cristalina, existen 31 grupos puntuales que permiten una polarización espontánea y 31 que permiten una magnetización espontánea; sólo 13 grupos puntuales de simetría permiten que se den ambos requisitos simultáneamente. Sin embargo, los requisitos más limitantes son los relacionados con la configuración electrónica. Desde el punto de vista electrónico, la presencia de electrones tipo *d* es necesaria para la existencia de un momento magnético y, por consiguiente, para cualquier tipo de orden magnético. Sin embargo, la ocupación de los orbitales *d* tiende a disminuir la distorsión cristalográfica necesaria para la ferroelectricidad. Por ejemplo, tanto en el PbTiO₃ como en el BaTiO₃, óxidos ferroeléctricos tipo perovskita por excelencia, los iones Ti⁴⁺ presentan una configuración *d*⁰. Esta configuración facilita que se produzca la hibridación Ti 3*d*-O 2*p* que, en ambos materiales, es esencial para la estabilización de la distorsión ferroeléctrica ^[11]. Además, la ocupación de estos orbitales *d* tiende a producir efecto Jahn-Teller que se convierte en la distorsión dominante disminuyendo la distorsión centrosimétrica necesaria para la ferroelectricidad. Por tanto, los materiales magnetoelectrónicos requieren mecanismos alternativos para la ferroelectricidad que permitan un orden magnético ^[12].

Existen familias de materiales como es el caso de las manganitas YMnO₃ ^[13], TbMnO₃, DyMnO₃ ^[14] o TbMn₂O₅ ^[15] en las que se presenta el comportamiento multiferroico. La familia de manganitas con fórmula REMn₂O₅ (RE³⁺Mn³⁺Mn⁴⁺O₂₋₅), donde RE es un catión de las tierras raras desde Pr³⁺ a Lu³⁺ (aunque también puede ser Y³⁺ o Bi³⁺) presentan orden magnético y ferroeléctrico a temperaturas inferiores a los 30-40 K. A temperatura ambiente, estas manganitas de tipo REMn₂O₅, cristalizan en simetría ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pbam. Los compuestos de esta familia tienen dos transiciones de fase a baja temperatura. La naturaleza de la primera transición de fase (*T* ~ 15 – 20 K) no se entiende por completo mientras que la segunda transición es simultáneamente la transición magnética y ferroeléctrica ^[16]. En el caso de la manganita de Terbio, TbMn₂O₅, ha sido observada una inversión de la polarización eléctrica altamente

reversible con campos magnéticos moderados, ~ 0.2 T muy interesante para la aplicación como memoria ferroeléctrica de escritura magnética [15].

Las manganitas de la familia REMnO_3 ($\text{RE}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2+}_3$) cristalizan en simetría hexagonal u ortorrómbica según el tamaño del catión RE^{3+} . Sólo las manganitas hexagonales pertenecientes al grupo espacial $\text{P6}_3\text{cm}$ presentan orden ferroeléctrico. Dentro de este grupo se encuentran los compuestos REMnO_3 donde RE es Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} o Y^{3+} . La manganita de itria ha sido el compuesto más investigado dentro de esta familia observándose que la ferroelectricidad surge como consecuencia de efectos electrostáticos y de tamaño en vez de por cambios asociados a los enlaces químicos como es el caso de otros óxidos ferroeléctricos tipo perovskita [13].

Otro grupo de materiales con carácter multiferroico son las perovskitas que contienen Bi^{3+} , en las que la ferroelectricidad se relaciona con la actividad estereoquímica del par de electrones solitario del bismuto en la estructura perovskita (de composición BiXO_3 , donde X es un metal de transición trivalente) como el BiMnO_3 o el BiFeO_3 [10, 17]. La comúnmente llamada ferrita de bismuto, BiFeO_3 , es uno de los materiales multiferroicos más prometedores y estudiado en los últimos años. El elevado interés por este material reside en sus elevadas temperaturas de transición de fase ($T_{\text{Néel}} = 370^\circ\text{C}$; $T_{\text{Curie}} = 873^\circ\text{C}$), por lo que es el único material conocido hasta la fecha que podría ser usado como multiferroico a temperatura ambiente [4].

El compuesto BiFeO_3 fue sintetizado por primera vez a finales de los años 50. Las propiedades físicas y estructurales del BiFeO_3 fueron objeto de una gran controversia durante las décadas de los 60 y 70, aunque desde principios de los años 60 existían indicios de que el compuesto BiFeO_3 era un multiferroico antiferromagnético y ferroeléctrico [1]. No obstante, la naturaleza ferromagnética del BiFeO_3 permaneció cuestionada hasta que en 1970 medidas ferroeléctricas en monocristales de este material revelaron una polarización espontánea del orden de $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. En el año 2003, el descubrimiento de una polarización eléctrica espontánea anormalmente elevada ($\sim 50\text{-}60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en láminas delgadas de BiFeO_3 a temperatura ambiente [18] dio lugar a un renovado interés por este material que se prolonga hasta la actualidad. Cálculos teóricos ab-initio sugieren valores de

polarización espontánea del orden de 90-100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [19], consistentes con el trabajo de Wang et al. [18].

1.2 Estructura del BiFeO₃

A temperatura ambiente y presión atmosférica, el compuesto BiFeO₃ presenta una fase con estructura tipo perovskita romboédrica distorsionada perteneciente al grupo espacial R3c (fase α -BiFeO₃). Los parámetros de red de la celda unidad son: $a_{\text{rh}} = 3.965 \text{ \AA}$ y $\alpha_{\text{rh}} = 89.3\text{-}89.4^\circ$. La celda unidad también puede describirse en la simetría hexagonal siendo entonces los parámetros de red: $a_{\text{hex}}=b_{\text{hex}}=5.58 \text{ \AA}$ y $c_{\text{hex}}=13.90 \text{ \AA}$ [20]. Otro parámetro estructural importante en el BiFeO₃ es el ángulo de rotación de los octaedros de oxígeno relacionado con el factor de tolerancia de Goldschmid para perovskitas (t). Dado que el factor de tolerancia t es de 0.88 para el BiFeO₃ (considerando el bismuto en coordinación octaédrica y el hierro en estado de oxidación III y en configuración de alto espín [21]), los octaedros de oxígeno deben rotar ligeramente para caber dentro de una celda de tamaño tan pequeño. Para el BiFeO₃ este ángulo es de 11-14° respecto al eje [111] [20].

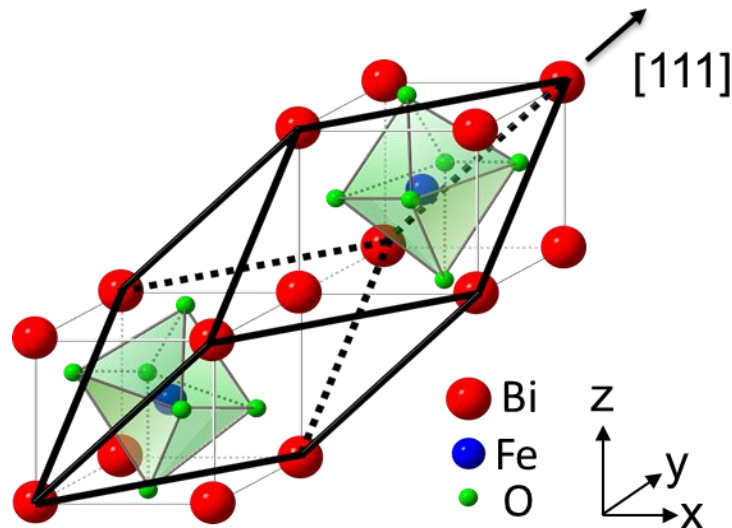


Figura 1.2. Estructura de la celda unidad romboédrica R3C del BiFeO₃ [22].

En algunos casos concretos han sido encontradas ciertas discrepancias respecto a la estructura cristalina del BiFeO₃ a temperatura ambiente. Por ejemplo, en cristales con un tamaño de grano inferior a los 30 nm se ha

observado un cambio progresivo de la simetría romboédrica a una simetría cúbica [23]. En el caso de láminas delgadas epitaxiales de BiFeO_3 se han propuesto estructuras tanto romboédricas como tetragonales o monoclinicas [18, 24]

La ferroelectricidad en el BiFeO_3 está originada por el par de electrones solitarios de los átomos de bismuto [25, 26] ampliamente desplazados respecto a los octaedros de FeO_6 [1, 27] que da lugar a una polarización espontánea a lo largo del eje $[1\ 1\ 1]$ de la celda unidad romboédrica (**figura 3.a**). Por otra parte, el BiFeO_3 es un antiferromagnético de tipo-G [20, 28] en el que los espines magnéticos adyacentes están orientados de forma antiparalela entre sí. Como consecuencia de la distorsión de los octaedros de oxígeno, directamente relacionada con el valor del ángulo Fe-O-Fe (que alcanza un valor de $\theta = 154\text{--}156^\circ$) [20], la estructura presenta los espines canteados y, por tanto, un momento magnético débil en la celda unidad según la interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya* [1, 29] (**figura 3.b**). Este momento magnético neto presenta una superestructura a largo alcance consistente en un spin cicloide de longitud de onda de 640 \AA , incommensurable con la celda unidad [29, 30]. El resultado es que para monocristales de tamaño superior a la longitud de onda del espín cicloide el momento magnético se anula, anulando por tanto el posible efecto magnetoelectrico. Sin embargo, el efecto magnetoelectrico puede recuperarse por ruptura del espín-cicloide lo que, como se verá más adelante, puede ser conseguido a través de distintos métodos.

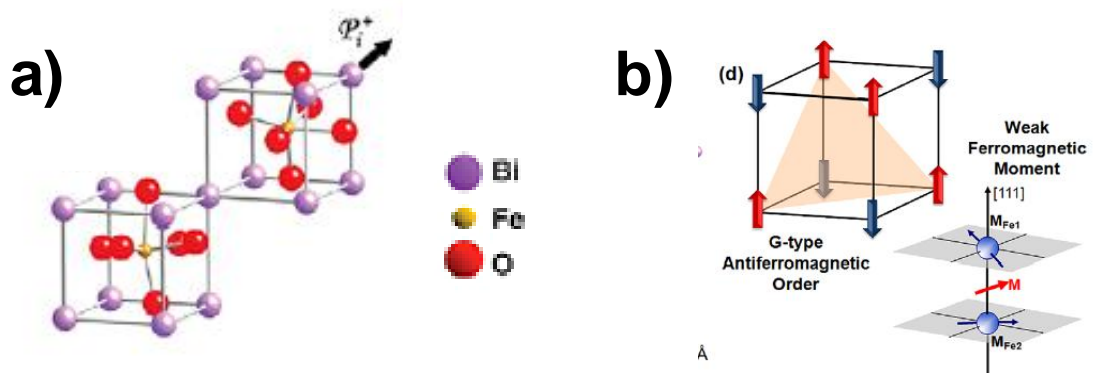


Figura 1.3. Estructura cristalina del BiFeO_3 mostrando la polarización eléctrica a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 1]$ de la celda romboédrica (a). Estructura magnética del BiFeO_3 mostrando el anti-ferromagnetismo de tipo G y la formación del ferromagnetismo débil debido al canteo de los espines [1]. (b).

En torno a los 370°C se produce una transición de fase de segundo orden que ha sido asociada con la transición de antiferromagnético a paramagnético del BiFeO₃ [31, 32]. Esta transición va acompañada de una expansión anómala de la celda unidad [32]. A aproximadamente 825°C se produce una transición de primer orden de la fase α -BiFeO₃ a la fase de alta temperatura, β -BiFeO₃, [33] acompañada de una brusca contracción en volumen [32, 34, 35] así como de cambios abruptos en sus posiciones atómicas [32]. Esta transición va también acompañada de un máximo en la constante dieléctrica asociado a la transición de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica [34]. La simetría de la fase β -BiFeO₃ es un tema que ha generado mucha controversia en la bibliografía. Sin embargo, la mayoría de los autores coinciden en que es centrosimétrica [20, 32, 35-37] confirmando que la transición de fase a 825°C es la transición de ferroeléctrico a paraeléctrico.

En el año 2008, Hamount et al. [36] publican que la fase β -BiFeO₃ posee una simetría monoclinica perteneciente al grupo espacial P2₁/m con un valor del ángulo monoclinico de 90.01°. Palai et al. [35], en cambio, proponen que la simetría de la fase β es ortorrómbica aunque con coexistencia de dominios romboédricos. Sin embargo, estos autores no son capaces de establecer a partir de sus datos experimentales el grupo espacial concreto al que pertenece esta fase. Por otra parte, en ese mismo año, Selbach et al. [32] proponen que la fase β es romboédrica perteneciente al grupo espacial R(-3)c. No obstante, esta afirmación no es aceptada por otros autores que notan que si la simetría de ambas fases α y β es romboédrica la transición a 825°C no puede ser ferroelástica tal y como se deduce de los cambios en la configuración de dominios ferroelásticos [20, 35]. Los motivos de las frecuentes contradicciones respecto a la simetría de la fase β -BiFeO₃ pueden explicarse debido a la dificultad para la obtención de una fase pura y para su caracterización, inherente a las muestras de BiFeO₃. Por un lado, la presencia de fases secundarias dificulta la caracterización estructural de la fase paraeléctrica [32]. Por otra parte, la difracción de rayos X es poco sensible a la posición de los átomos de oxígeno debido a la poca densidad electrónica de los átomos de O en comparación con la de los átomos de Bi o Fe [20]. En este sentido la difracción de neutrones resulta una técnica mucho más esclarecedora. Así, basándose en un estudio de difracción de neutrones a alta temperatura,

Arnold et al. [37] afirman que la simetría de la fase β es ortorrómbica, aunque con de cierta coexistencia de fases, tal y como se había propuesto anteriormente [35]. De hecho, en el año 2010 Selbach et al. publican otro trabajo [38] en el que rectifican su primera propuesta de una simetría romboédrica [32] para aceptar la simetría ortorrómbica propuesta por Arnold et al.

A una temperatura aún más elevada, en torno a los 933 °C, se produce una transición de segundo orden de la fase β a la fase γ del BiFeO_3 [35], aunque algunos autores no consideran esta transición intrínseca [33]. Para esta fase de alta temperatura ha sido propuesta una simetría cúbica perteneciente al grupo espacial $Pm(-3)m$ [35]. Además, se ha observado que la transición de la fase β de simetría ortorrómbica a la fase γ de simetría cúbica a 931°C va acompañada de una disminución brusca del band-gap hacia cero indicando que a esta temperatura se produce la transición de un comportamiento de aislante eléctrico a un comportamiento metálico [35].

1.3 Fases y equilibrio en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Los primeros diagramas de fases para el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fueron publicados a mediados de los años 60 [39]. Años más tarde se han publicado distintas modificaciones del diagrama inicial [33, 35, 36, 40, 41], con ciertas discrepancias entre ellos. Por ejemplo, en algunos de los diagramas [33, 40, 41] la transición de la fase α a la fase γ del Bi_2O_3 se extiende también a la zona de compatibilidad de las fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) y BiFeO_3 mientras que otros autores [35] (**figura 1.4**) consideran esto una indicación de un estado de no equilibrio. También se encuentran sutiles diferencias entre los distintos diagramas respecto a la primera temperatura de aparición de líquido –entre los 745 °C [40] y los 792 °C [41]–, la temperatura de descomposición de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ –entre los 934 °C [41] y los 961 °C [35]– o la temperatura de descomposición peritética del BiFeO_3 –entre 852 °C [33] y 934 °C [41] –, estas últimas más notables. Según Palai et al. [35] la descomposición peritética del BiFeO_3 se produce a partir de la fase γ , la cual no es considerada termodinámicamente estable por otros autores. Las controversias entre los distintos trabajos se han intentado explicar por la presencia de un nivel

incontrolado de impurezas, defectos en las muestras preparadas [33] así como por que los datos hayan sido recogidos en condiciones de no equilibrio [35]. No obstante, a pesar de las controversias entre los distintos diagramas publicados para el sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃, todos ellos coinciden en que la fase BiFeO₃ es termodinámicamente estable en un amplio rango de temperaturas.

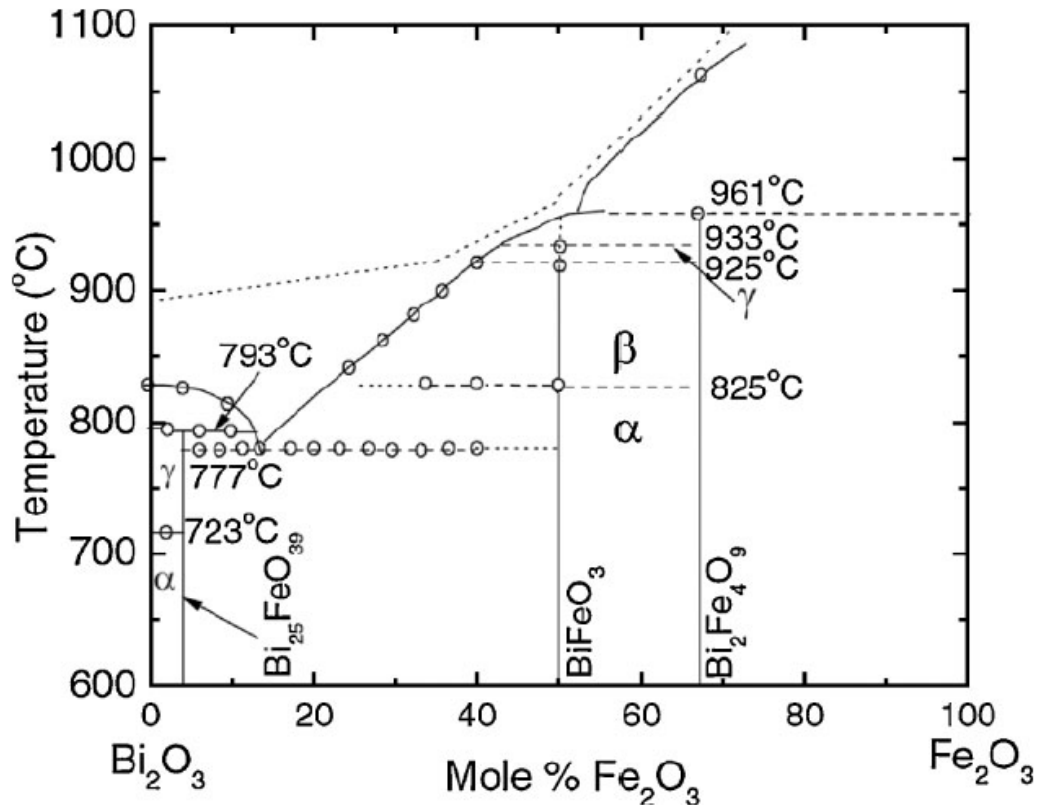


Figura 1.4. Diagrama de fases del sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ propuesto por Palai et al. [35].

Sin embargo, la polémica sobre este diagrama aún se mantiene y de hecho se siguen publicando datos contradictorios entre sí y que cuestionan tanto el diagrama de equilibrio de fases como la propia estabilidad de la fase ferrita. En la bibliografía son numerosos los trabajos que claman la dificultad para la obtención de una fase BiFeO₃ pura a pesar de lo previsto a partir del diagrama de fases, siendo la aparición de fases secundarias muy frecuente y difícil de evitar [40, 42-45]. Según los diagramas de fases, pequeñas desviaciones en la composición nominal darán lugar a mezclas de las fases BiFeO₃ y Bi₂₅FeO₄₀ (si nos desplazamos hacia composiciones ricas en Bi₂O₃) o de BiFeO₃ y Bi₂Fe₄O₉ (en el caso de desplazarnos hacia composiciones ricas en Fe₂O₃),

pero sería posible obtener una fase pura partiendo de la composición estequiométrica. Además, la coexistencia del BiFeO_3 con las dos fases secundarias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) –afirmando un estado de equilibrio termodinámico– también ha sido descrita en la bibliografía [43], lo que no es compatible con un diagrama de fases binario. Partiendo de esta idea Valant et. al [43] proponen que el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se comporta como un sistema pseudo-ternario en presencia de pequeñas cantidades de impurezas. Esto conlleva a que pequeñas desviaciones de la composición nominal resulten en una elevada cantidad de fases parásitas, especialmente si las impurezas se disuelven en la fase rica en bismuto, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, ya que entonces los triángulos de compatibilidad formados son más estrechos (**figura 1.5.a**).

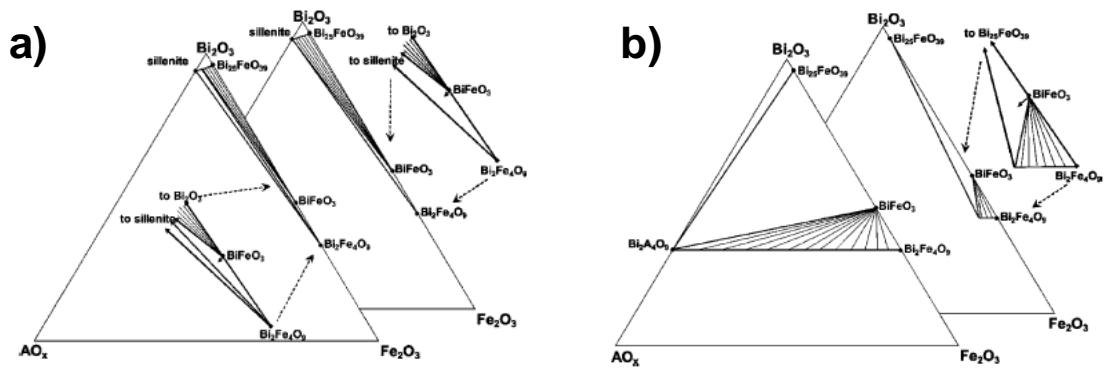
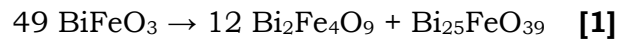


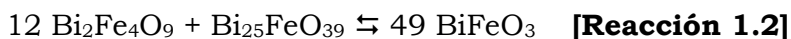
Figura 1.5. Diagramas de fases pseudoternarios del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una impureza AO_x en función de si la impureza se incorpora en la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ **(a)** o en la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ **(b)** [43].

Por otra parte, algunos autores proponen que la fase BiFeO_3 es metaestable [44, 45] y que, en determinadas condiciones, descompone para dar lugar a fases secundarias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ según la siguiente reacción:



El rango de temperaturas en el que la fase BiFeO_3 descompone es sin embargo objeto de controversia. Por ejemplo, Morozov et al. [40] fijaron la temperatura de descomposición del BiFeO_3 en 780 °C, Carvalho et al. [44] establecieron el rango de metaestabilidad de la fase BiFeO_3 en torno a los 600°C indicando que es posible la obtención de una fase pura mediante un enfriamiento rápido que evite su descomposición. En el año 2009, Selbach et al. [45], tras un estudio basado en difracción de Rayos X de alta temperatura y cálculos termodinámicos, fijan el intervalo de metaestabilidad del BiFeO_3 entre

los 447 y los 767 °C. En este rango de temperaturas, las fases secundarias Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₃₉ son ligeramente más estables que la fase BiFeO₃. Según sus cálculos realizados, estos autores afirman que es posible obtener una fase BiFeO₃ pura a temperaturas ligeramente superiores a los 767 °C mediante un calentamiento rápido que evite la formación inicial de las fases Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₃₉ y un enfriamiento rápido que evite la descomposición de la fase BiFeO₃ formada. Sin embargo, las diferencias de energía libre de Gibbs entre la fase BiFeO₃ y los productos de descomposición (Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₃₉) son muy pequeñas. Esto resulta en que pequeñas modificaciones puedan dar lugar a un cambio de las condiciones de equilibrio de la reacción de formación/descomposición del BiFeO₃ (**reacción 1.2**):



Por ejemplo, la presencia de impurezas más solubles en las fases Bi₂Fe₄O₉ o Bi₂₅FeO₃₉ que en la fase BiFeO₃ da lugar a un aumento del rango de temperaturas en el que estas fases secundarias son relativamente más estables que el BiFeO₃ desviando el equilibrio de la **reacción 1.2** hacia la izquierda, en consonancia con lo propuesto por Valant et al. [43].

1.4 Síntesis de BiFeO₃.

1.4.1 Síntesis por vía de mezcla de óxidos

El compuesto BiFeO₃ fue sintetizado por primera vez en Rusia a mediados de los años 50 empleando el método conocido como mezcla de óxidos. En torno a esa fecha diversos autores publican la posibilidad de preparar el BiFeO₃ por reacción en estado sólido de los óxidos precursores Bi₂O₃ y Fe₂O₃ a temperaturas entre los 700 y 800 °C durante tiempos comprendidos entre 30 min y 2 horas. Sin embargo, en el año 1967 Achenbach et al. [42] señalan la dificultad de obtención de una fase pura a pesar de estas primeras publicaciones. Según estos autores, los intentos de obtención de la fase BiFeO₃ mediante el método estándar de mezcla de óxidos resultan en productos multifásicos donde la fase BiFeO₃ aparece acompañada de pequeñas cantidades de fases parásitas. Variaciones de la temperatura, tiempo o atmósfera del tratamiento térmico, la realización de múltiples tratamientos tras repetidos pasos de homogeneización o la adición de

pequeñas cantidades ($< 0.5\%$ molar) de un tercer componente no parecen conducir a una fase pura. Según afirman en dicho trabajo, la reacción de formación de la fase BiFeO_3 es incompleta a temperaturas inferiores a los 700°C ; entre los 700 y 750°C la reacción de formación de esta fase compite con la reacción de formación de la fase parásita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y, a partir de los 750°C la fase BiFeO_3 deja de ser estable y descompone. En vista de estas dificultades, Achenbach et al. proponen un método para la obtención de un producto de BiFeO_3 libre de fases secundarias que aún se sigue usando hoy en día por muchos autores [46]. Este método consiste en la desviación de la estequiometría inicial hacia una composición con exceso de Bi_2O_3 . El tratamiento térmico a temperaturas en torno a los 750°C da lugar a mezclas de la fase BiFeO_3 junto con el exceso de Bi_2O_3 sin reaccionar, de acuerdo con los diagramas de fases. Este exceso de Bi_2O_3 puede ser lixiviado mediante lavados consecutivos con HNO_3 concentrado dando lugar a una fase BiFeO_3 pura según la caracterización mediante difracción de rayos X.

En el año 2003 Morozov et al. [40] afirman que no es posible la obtención de una fase BiFeO_3 pura ya que descompone a temperaturas inferiores a las necesarias para la activación de la reacción de formación. Poco más tarde Wang et al. [47] proponen un nuevo método por el cual afirman que es posible obtener una fase BiFeO_3 pura. A este método lo denominan “sinterización rápida en fase líquida” y consiste en el tratamiento térmico de la mezcla de óxidos iniciales a elevadas temperaturas (880°C) durante un periodo de tiempo corto (450 s) con velocidades de calentamiento y enfriamiento extremadamente rápidas (100°C/s). Estos autores mantienen que la presencia de fase líquida (que aparece debido a la elevada temperatura del tratamiento térmico superior al punto de fusión del Bi_2O_3) junto con la velocidad del tratamiento térmico aceleran la reacción de formación de la fase BiFeO_3 así ayudando a prevenir la aparición de fases secundarias. Tras la publicación del trabajo de Wang et al. el método es empleado frecuentemente por otros autores para la síntesis de BiFeO_3 aparentemente libre de fases secundarias [48, 49]. Pradhan et al. [48] estudian el efecto de pequeñas variaciones en la temperatura del tratamiento térmico concluyendo que la temperatura exacta para la obtención de una fase pura debe ser de 880°C pues el tratamiento a menores temperaturas (850°C) resulta en una reacción incompleta mientras que a temperaturas ligeramente superiores (890°C) una

elevada evaporación de Bi₂O₃ también resulta en un producto multifásico. Por otra parte Yuan et al. [49] estudian el efecto del tamaño de partícula de los polvos precursores comprobando que la utilización de Bi₂O₃ o Fe₂O₃ de tamaño de partícula superior a 1 µm resulta en una reacción incompleta y en la aparición de fases secundarias en el producto final.

No obstante, la obtención de una fase pura mediante este método es cuestionada por otros autores como Valant et al. [43], ya que en estos trabajos la afirmación de haber conseguido sintetizar el BiFeO₃ libre de fases secundarias se basa únicamente en una caracterización somera mediante difracción de Rayos X, técnica muy poco sensible a las fases de los elementos relativamente más ligeros, como sería el caso de la fase rica en hierro Bi₂Fe₄O₉. En el trabajo de Valant se comprueba que tanto una reacción en estado sólido convencional con un ciclo del tratamiento térmico similar al usado por otros autores (800 °C durante 5 h) como una reacción por el método de síntesis rápida en fase líquida da lugar a una fase BiFeO₃ pura a la difracción de Rayos X, pero con cantidades apreciables de fases secundarias Bi₂₅FeO₃₉ y Bi₂Fe₄O₉ fácilmente detectables mediante microscopía electrónica de barrido. Por tanto, para la caracterización de las fases presentes en muestras del sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ es imprescindible una caracterización mediante microscopía electrónica, la cual está ausente en muchos de los trabajos publicados en la bibliografía que afirman tener la fase pura. Por otra parte, la presencia de tres fases en el equilibrio no es compatible con un sistema binario, como es el sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃, por lo que estos autores sugieren que las fases secundarias están estabilizadas por la presencia de impurezas a nivel de trazas, incontrolables durante el proceso de síntesis. Estos autores indican que consiguen sintetizar una fase BiFeO₃ pura únicamente partiendo de reactivos extremadamente puros (de un 99.9995% de pureza) mediante un tratamiento térmico a 800°C durante 5 horas. Aunque la importancia de las impurezas es generalmente tomada en cuenta en la síntesis del BiFeO₃, la posibilidad de obtener una fase pura simplemente evitando la contaminación no es aceptada totalmente y algunos autores continúan defendiendo la metaestabilidad de la fase BiFeO₃ [35].

Otra alternativa estudiada para facilitar la síntesis de BiFeO₃ mediante un procedimiento de mezcla de óxidos es la adición de pequeñas cantidades de un tercer componente que puedan sustituir a los iones Bi³⁺ o Fe³⁺ en las

posiciones A o B de la estructura perovskita y estabilizarla frente a la formación de las otras fases. La adición de estos componentes por otra parte, también persigue la mejora de las propiedades magnetoelectricas del producto sintetizado. En la bibliografía se ha descrito que dopantes de las tierras raras como el La^{3+} [50, 51], Gd^{3+} [50, 52], Nd^{3+} [50], Sm^{3+} [50, 53], Y^{3+} [54], o Ho^{3+} [55] pueden tener el efecto deseado de estabilizar la fase BiFeO_3 y reducir la formación de las fases secundarias no deseadas al sustituir a los cationes de Bi^{3+} en las posiciones A de la perovskita, sin embargo, disminuyen la polarizabilidad de las posiciones A [50]. Para iones de transición como el Mn^{2+} [56] o el Ti^{4+} [57] sustituyendo al Fe^{3+} en las posiciones B también se han descrito efectos similares en cuanto a la estabilización de la fase BiFeO_3 y disminución de la cantidad de fases secundarias presentes. Sin embargo, la adición de un tercer componente en muchos casos resulta en la estabilización de una (o las dos) fases secundarias, análogamente al efecto de las impurezas descrito por Valant et al. [43], con resultados contrarios a lo esperado.

1.4.2 Síntesis por vía química

Dentro de los métodos de síntesis por vía química, el método de síntesis por coprecipitación ha sido ampliamente utilizado para lograr la síntesis del compuesto BiFeO_3 tratando de evitar la aparición de fases secundarias parásitas [58-63]. Este método consiste en la precipitación conjunta de varias especies, normalmente en la forma de hidróxidos, bajo determinadas condiciones de pH. Un tratamiento térmico posterior daría lugar a la reacción de los hidróxidos precipitados para llegar al óxido ternario final. La síntesis mediante coprecipitación supone dos ventajas principales respecto al método de mezcla de óxidos, una mayor pureza de los reactivos de partida y un aumento de la reactividad [64]. Por tanto, este método mejora la cinética de la reacción y evita la presencia de impurezas que puedan estabilizar las fases secundarias.

Varios autores afirman que mediante la técnica de coprecipitación es posible la obtención de una fase BiFeO_3 pura [58, 59, 61, 62]. Sin embargo, las condiciones en las que estos autores dicen que es posible la obtención de una fase pura son, en algunos casos, contradictorias entre sí. Por ejemplo, Ke et al. [59] dicen que para la obtención de una fase libre de fases secundarias es

necesario un exceso de Bi para compensar las pérdidas por volatilización durante el tratamiento térmico mientras que Liu et al. [61] o Chen et al. [58] afirman que es posible la obtención de una fase pura partiendo de una composición estequiométrica -aunque estos dos últimos trabajos difieren en las temperaturas de los tratamientos térmicos en los que la fase BiFeO₃ aparece libre de fases secundarias-. Por otra parte, según Shami et al. [62] para la obtención de una fase pura es necesario el uso de Bi₂O₃ como precursor de Bi³⁺ en vez del generalmente utilizado Bi(NO₃)₃·5H₂O. No obstante, en la mayoría de estos trabajos la caracterización del material sintetizado se basa únicamente en la técnica de difracción de rayos X para afirmar que el producto sintetizado está libre de fases secundarias.

La síntesis del compuesto BiFeO₃ por métodos hidrotermales (o solvotermales) también ha sido estudiada en los últimos años. En la última década el procesamiento hidrotermal ha cobrado un gran auge para el procesamiento de materiales avanzados debido a las ventajas que presenta respecto a otros métodos. Estas ventajas incluyen un elevado control composicional y de la morfología así como una elevada reactividad y pureza de los polvos obtenidos, no siendo necesaria la realización de tratamientos térmicos posteriores o procesos de homogeneización o molienda [65].

En el año 2006 Han et al. [66] y Chen et al. [67] publican la obtención de partículas micrométricas de fase pura BiFeO₃ mediante una síntesis hidrotermal bajo condiciones controladas de pH y temperatura. Sin embargo, una vez más, la falta de una caracterización muy rigurosa del polvo de síntesis cuestiona la no existencia de fases secundarias. Cambios en las condiciones de temperatura y de pH resultan en la formación de fases secundarias [67] o bien en la obtención únicamente de partículas de otras fases del sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ como Bi₁₂Fe_{0.63}O_{18.945} o Bi₂Fe₄O₉ [66]. En 2007, Wang et al. [68] consiguen la obtención de nanopartículas esféricas de BiFeO₃, de unos 5 nm de tamaño, mediante la adición de una pequeña cantidad de KNO₃. Sin embargo, estos autores de nuevo observan que cambios de las condiciones experimentales pueden dar lugar a la formación de diferentes fases, por ejemplo al usar de LiNO₃ como mineralizador en vez de KNO₃ tiene lugar la formación de una fase pura Bi₂₅FeO₃₉ [69]. Por otra parte, el uso de sales de potasio como mineralizadores, puede dar lugar a cristales de BiFeO₃ con iones K⁺ incorporados en su estructura [70].

Tras estos primeros trabajos, los estudios referentes a la síntesis hidrotermal del BiFeO_3 se están centrando principalmente en aspectos como la comprensión de los mecanismos implicados en la reacción hidrotermal [71], el estudio sistemático de pequeñas variaciones en los parámetros experimentales [72, 73], el efecto de la adición de agentes quelantes o surfactantes [74-77], el mecanismo del crecimiento cristalino [73, 76], o la obtención controlada de partículas de BiFeO_3 con distintas morfologías [73, 76].

1.4.3 Síntesis mecanoquímica

Otro método que está siendo estudiado actualmente para la síntesis de materiales de BiFeO_3 es la mecano síntesis (o síntesis mecanoquímica). Investigaciones en torno a este método de síntesis han demostrado que permite la obtención en una sola etapa de un gran número de óxidos complejos sin la necesidad de un proceso intermedio de calcinación. Los productos obtenidos mediante el método de mecano síntesis son en muchas ocasiones polvos de tamaño nanométrico y con alta sinterabilidad. La principal ventaja de este método es que puede permitir la obtención de fases metaestables que no pueden ser obtenidas mediante otros métodos de síntesis convencionales [78].

En el año 2007 Szafraniak et al.[79] publicaron un trabajo en el que muestran que es posible obtener partículas de BiFeO_3 mediante mecano síntesis a temperatura ambiente. El producto obtenido consiste en aglomerados irregulares de 100-150 nm de tamaño compuestos por partículas nanométricas con tamaño en torno a los 50 nm. La caracterización mediante transmisión electrónica de transmisión demuestra que estas nanopartículas presentan una estructura de tipo “core-shell”, con un núcleo de BiFeO_3 bien cristalizado rodeado de una capa amorfa de una anchura de 1-2 nm. Resultados similares han sido obtenidos más recientemente por Da Silva et al. [80]. Estos últimos autores comprueban que esta capa amorfa cristaliza in-situ bajo el haz de electrones del microscopio de transmisión concluyendo que estas superficies amorfas tienen un papel clave en las reacciones químicas inducidas mecánicamente. También se ha publicado en la bibliografía la obtención por mecano síntesis de BiFeO_3 dopado en las posiciones A con distintos iones como Eu^{3+} [81], Sm^{3+} [82], Sr^{2+} [83], BiFeO_3 codopado en las

posiciones A y B con Ba²⁺ y Mn²⁺ respectivamente [84], o sistemas de BiFeO₃ y otra perovskita como PbTiO₃ [85] o BaTiO₃ [86].

1.5 Obtención de materiales densos de BiFeO₃ en volumen.

La sinterización es la etapa de consolidación del material cerámico durante la cual se suministra energía al sistema para activar una serie de procesos físicos y químicos que conducen a la unión de las partículas y a la eliminación de la porosidad, provocando además drásticos cambios en la microestructura funcional del cerámico que van a estar estrechamente relacionados con sus propiedades.

Los materiales de BiFeO₃ presentan muchas dificultades para densificar, obteniéndose generalmente materiales con densidades no mayores del 90% de la densidad teórica del BiFeO₃. Este alto contenido en porosidad es un impedimento severo para la mayoría de las aplicaciones. Durante la sinterización los procesos de crecimiento de grano y densificación se producen de manera simultánea. Por tanto, el equilibrio entre estos dos procesos, normalmente competitivos, va a tener una influencia crucial en la microestructura del material final [64]. En general, la energía necesaria para la difusión superficial es menor que la necesaria para la difusión en borde de grano o en volumen, responsable de la densificación. Por tanto, es necesario encontrar un régimen de temperaturas y tiempos donde los mecanismos que producen densificación predominen frente a los que producen un engrosamiento de la microestructura sin ganancia de densidad. En el caso del BiFeO₃, los problemas relacionados con la obtención de una elevada densidad en los materiales de BiFeO₃ se suman a las dificultades de la síntesis y estabilidad de este compuesto frente a la temperatura.

La sinterización rápida en presencia de fase líquida es un método frecuentemente empleado para la obtención de materiales de BiFeO₃ [47-49, 87]. Para el sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ el tratamiento a temperatura por encima de los ~ 775°C puede dar lugar a la aparición de fase líquida de composición rica en bismuto, Bi₂₅FeO₃₉, [35] por lo que el proceso de sinterización se vería influido o controlado por la presencia de una fase líquida. En la sinterización en fase

líquida, si el líquido formado moja y cubre la superficie de las partículas sólidas proporciona un camino de alta difusividad para el transporte de materia [88]. Para la formación de fase líquida en los materiales de BiFeO_3 a estas temperaturas, la estequiometría debe estar ligeramente enriquecida en bismuto o bien el material debe presentar heterogeneidades composicionales con regiones ricas en este elemento. En general, los trabajos referentes a este método suelen lograr la aparición de fase líquida, realizando la síntesis y sinterización en una misma etapa y llevando las muestras sin reaccionar a alta temperatura por calentamiento rápido [47]. Aunque en la bibliografía se describen mejoras en la densificación respecto a una sinterización convencional, los valores de densidad obtenidos por este método no suelen ser mayores del 92% de la densidad teórica [47, 49]. Otra característica microestructural importante de cerámicas preparadas mediante este método es un crecimiento exagerado del tamaño de grano debido a la presencia de fase líquida [48]. A modo de ejemplo, en la **figura 1.6** se muestran las micrografías de materiales obtenidos por Pradhan et al. [48] por este método de sinterización rápida en fase líquida.

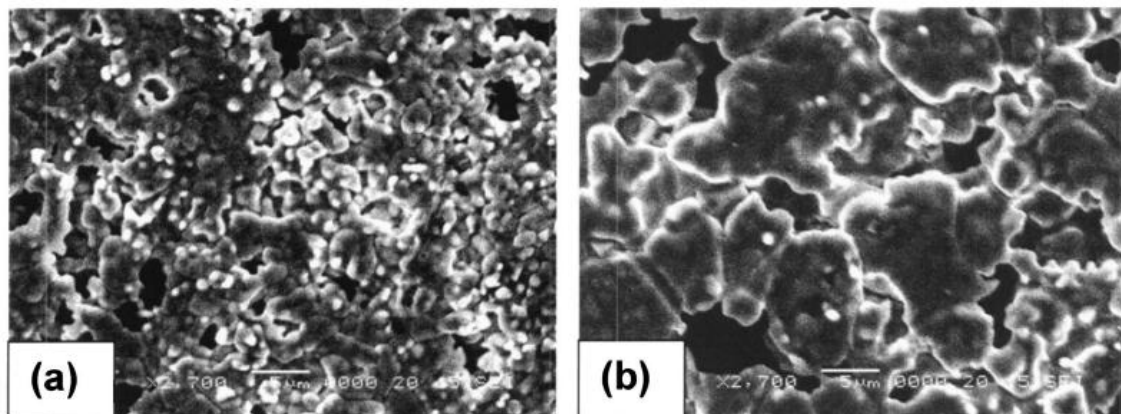


Figura 1.6 Cerámicas obtenidas por Pradhan et al. por el método de sinterización rápida en fase líquida [48]

Las elevadas temperaturas empleadas durante la sinterización también pueden ocasionar problemas de pérdida de estequiometría debido a la volatilización del óxido de bismuto. Estos problemas suelen atajarse bien usando un exceso de bismuto en la composición inicial [59] o bien realizando el

tratamiento térmico en un crisol cerrado cubriendo la muestra con polvos de la misma composición [89, 90].

Otro método ensayado recientemente para conseguir una mejor densificación de los materiales en volumen de BiFeO₃ ha sido la sinterización mediante corriente eléctrica pulsada o spark-plasma (SPS) [46, 91, 92]. Este método de sinterización se utiliza para favorecer los mecanismos de sinterización frente a los de crecimiento cristalino [91, 93]. En la bibliografía se recogen valores de densidad teórica de en torno al 96% para cerámicas preparadas por SPS [46, 91]. Sin embargo, aunque en estas cerámicas solo se detecta fase BiFeO₃ por difracción de rayos X, las micrografías de microscopía electrónica de barrido muestran la presencia de fases secundarias (**figura 1.7**).

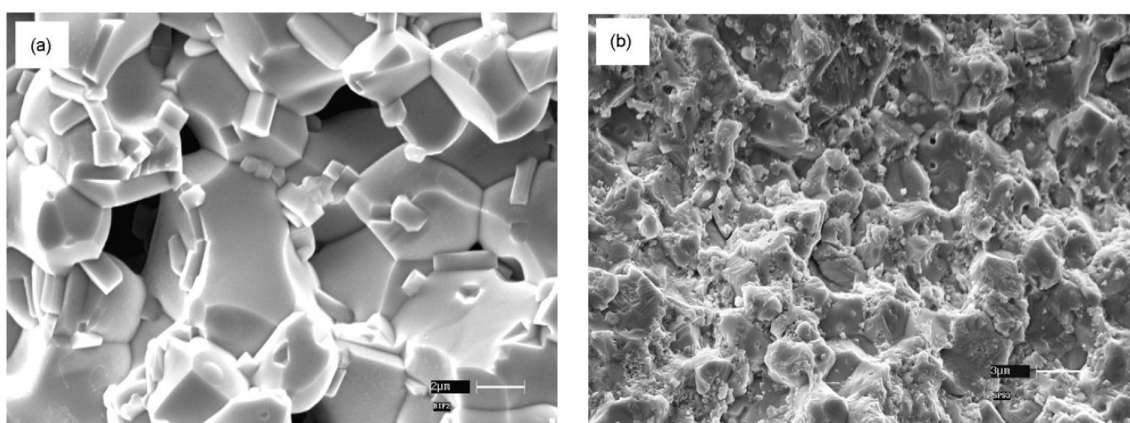


Figura 1.7 .Cerámicas de BiFeO₃ obtenidas por Mazumder et al. [91] mediante a) sinterización convencional y b) sinterización asistida por spark-plasma.

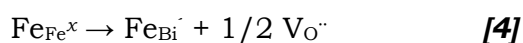
1.5.1 Química de defectos en los materiales de BiFeO₃.

Los defectos puntuales que es necesario considerar en óxidos complejos son la aparición de vacantes catiónicas o aniónicas, desviaciones de la estequiometría o cambios en los estados de oxidación de los cationes Fe³⁺ o Bi³⁺.

En primera instancia, la posible volatilización del Bi₂O₃ durante el procesamiento térmico puede dar lugar a una pérdida de estequiometría que resulte en la formación de fases ricas en hierro o bien en vacantes de bismuto ($V_{Bi}^{\bullet\bullet}$) y de oxígeno ($V_O^{\bullet\bullet}$) en la estructura del BiFeO₃. Esto puede expresarse según la notación de Kröger-Vink de acuerdo con la siguiente reacción:



Además, la presencia de vacantes de bismuto puede dar lugar a la ocupación de estos sitios A vacíos por iones hierro resultando en muestras no estequiométricas de composición $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{FeO}_3$, tal y como proponen Morozov et al. [40]. También se ha propuesto frecuentemente en la bibliografía que los iones Fe^{3+} podrían reducir su estado de oxidación de III a II como consecuencia del tratamiento térmico [47]. Esto daría lugar a iones Fe^{2+} ocupando las posiciones B de la perovskita y a vacantes de oxígeno generadas para compensar la carga de acuerdo con la siguiente reacción:



La presencia de iones hierro en estado de oxidación II es ampliamente estudiada por considerar que puede tener una marcada importancia en las propiedades de los materiales de BiFeO_3 . Aunque estudios realizados en monocristales de BiFeO_3 mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) solo han revelado hierro en estado de oxidación III [94], otros estudios recientes realizados por espectroscopía de Mössbauer [95] apuntan a la presencia de una pequeña cantidad de Fe^{2+} en configuración de bajo espín en polvo cerámico de BiFeO_3 . Con el fin de modificar las fluctuaciones del estado de oxidación de los iones hierro es habitual la utilización de un flujo de gas (aire, O_2 , N_2 o Ar) durante el tratamiento térmico de los materiales de BiFeO_3 [46, 96]. Kumar et al. [96] describen que la presencia de un flujo de Ar durante el procesamiento de cerámicas sintetizadas mediante un método de sol-gel, influye en la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y en la proporción de fases secundarias, que parece disminuir considerablemente en las cerámicas obtenidas con flujo de Ar en relación con las obtenidas en flujo de aire.

1.5.2. Obtención de materiales policristalinos de BiFeO_3 dopado.

La adición de un dopante a los materiales de BiFeO_3 (con objeto de estabilizar la fase y/o para modificar sus propiedades) va a tener un marcado efecto en la densificación y el desarrollo microestructural de los materiales durante la sinterización.

En la bibliografía se ha descrito que el crecimiento de grano durante la sinterización puede inhibirse por la adición de determinados dopantes como

La³⁺ [90], Sm³⁺ [97], Pb²⁺ [98], Nb⁵⁺ [99] o Ti⁴⁺ [57]. La inhibición del crecimiento de grano debido a la adición de dopante es de hecho muy común en cerámicas policristalinas. En general existen dos mecanismos por el cual puede inhibirse el crecimiento de grano: anclaje en borde de grano (pinning) o de anclaje por el soluto (solute drag). El efecto *pinning* se produce cuando partículas de una fase secundaria de pequeño tamaño se anclan en los bordes de grano limitando el proceso de difusión que da lugar al crecimiento de grano. En cambio, el efecto de *solute-drag* se produce cuando el dopante (denominado soluto) se segrega en borde de grano debido a que la solución sólida que forma dicho soluto con el componente mayoritario presenta un bajo límite de solubilidad. Este soluto en borde de grano dificulta la difusión dando lugar a una inhibición del crecimiento de grano [64].

En la **figura 1.8** se muestran las micrografías de superficie de cerámicas de BiFeO₃ y de Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ obtenidas por sinterización convencional a 850 °C durante 2 h por Jiang et al. [90]. Como muestran las micrografías, la sustitución de un 5% de los iones Bi³⁺ de las posiciones A con La³⁺ da lugar a una considerable reducción del tamaño de grano, pasando de un tamaño de entre 10 y 50 µm en las cerámicas sin dopar a un tamaño de en torno a 1 µm en las cerámicas dopadas.

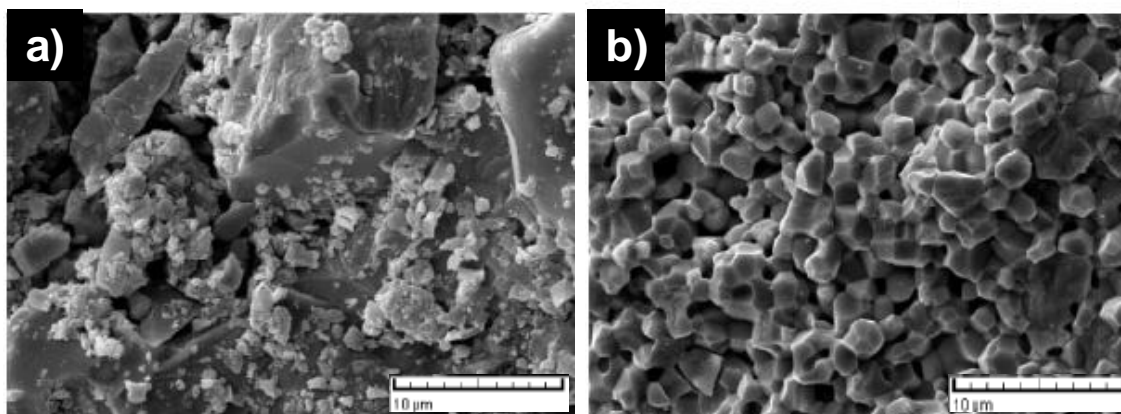


Figura 1.8 Micrografías de microscopía electrónica de barrido de cerámicas de BiFeO₃ (a) y de Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ (b) obtenidas por sinterización convencional a 850 °C durante 2 h por Jiang et al. [90].

En el caso de dopantes aliovalentes, aquellos que presentan distinto estado de oxidación que el ión al que sustituyen, la sustitución dará lugar a la formación de defectos necesarios para contrarrestar la carga introducida por el dopante. En el caso de dopantes aceptores, la sustitución implicará la introducción de un exceso de carga negativa. Esta carga puede ser

compensada mediante distintas reacciones de defectos, por ejemplo la creación de vacantes de oxígeno [100] o la oxidación de iones Fe^{2+} (preexistentes en la estructura del BiFeO_3) a Fe^{3+} [98]. En cambio, en el caso de dopantes donores la sustitución introducirá un exceso de carga positiva en la estructura. La carga positiva puede ser compensada mediante la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , la aniquilación de vacantes de oxígeno preexistentes o mediante la creación de vacantes catiónicas de Bi^{3+} o Fe^{3+} .

1.6 Obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 .

Desde el punto de vista de las aplicaciones en el campo de los circuitos microelectrónicos, la obtención de materiales en forma de láminas delgadas es un punto clave. El grosor de la capa del material debe encontrarse típicamente entre fracciones de nanómetros hasta el orden de centenas de nanómetros. Debido al espesor relativamente pequeño de las láminas delgadas el material va a presentar fuertes interacciones con el sustrato que suponen grandes cambios en el procesamiento y propiedades respecto a los materiales en volumen. Por ejemplo, como se vio anteriormente, la estructura cristalina de los materiales de BiFeO_3 puede cambiar de romboédrica a ortorrómbica en láminas delgadas epitaxiales [18]. Además, la interacción con el sustrato también puede originar orientación preferencial, tensiones o texturación.

Para la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 se han empleado distintos métodos de deposición. Entre los métodos basados en técnicas evaporativas para obtener láminas de BiFeO_3 se encuentran los métodos conocidos como “*pulsed laser deposition*” (PLD) o “*sputtering*”. Respecto a los métodos químicos de deposición, los más comunes para la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 son los conocidos como “*chemical solution deposition*” (CSD), “*Chemical vapor deposition*” (CVD), “*metal organic chemical vapor deposition*” (MOCVD) o “*spin-coating*”.

Los métodos evaporativos consisten en la vaporización de los átomos de un material sólido (denominado “blanco” o “target”) mediante el bombardeo con iones energéticos obtenidos a partir de un plasma que se genera en el equipo de pulverización por aplicación de una corriente alterna de radiofrecuencia, por aplicación de campos magnéticos o por incidencia de un

laser. Los átomos pulverizados no están en un estado de equilibrio termodinámico, por lo que tienden a condensarse al chocar con cualquier superficie de la cámara resultando en la deposición del material pulverizado. El material pulverizado puede ser el material final o una mezcla de precursores que reaccionan y dan lugar a la fase deseada. En los procesos de deposición deben controlarse distintos parámetros experimentales como la atmósfera y presión de deposición, la temperatura, el tiempo de deposición o la composición del blanco.

En la bibliografía se encuentran varios trabajos que estudian las condiciones óptimas para la obtención de láminas delgadas de BiFeO₃ con una buena cristalinidad [101-103]. Sin embargo el problema de las fases secundarias y la homogeneidad parece persistente. Ternon et al. [101] no logran la obtención de láminas libres de fases parásitas y con una microestructura densa y homogénea. Lee et al. [102] estudian el efecto del tiempo de deposición en la cristalización y las propiedades de láminas sobre sustratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(1 0 0) observando que el aumento del espesor conseguido con mayores tiempos de deposición disminuye la formación de la fase secundaria de Bi₂O₃ que aparece sólo en la interfase con el sustrato. Qui et al. [103] estudian las diferencias entre la aplicación de alta temperatura durante la deposición y la realización de un tratamiento térmico posterior. Según afirman estos autores, en el primer caso se obtiene una microestructura más densa, aunque la lámina depositada no presenta buenas propiedades ferroeléctricas. El efecto del sustrato en las láminas de BiFeO₃ depositadas por sputtering también ha sido estudiado observando que sustratos de SrRuO₃ [104, 105] o LaNiO₃ [106] favorecen la cristalización de la fase BiFeO₃.

También se han estudiado otros métodos de deposición basados en química húmeda, sol-gel, dip-coating o spin-coating. Para la obtención de láminas con una buena calidad mediante estos métodos deben controlarse las características de la disolución que será depositada o bien el proceso sol-gel y las condiciones del tratamiento térmico posterior necesario para la cristalización de las láminas. Por ejemplo, Das et al. [107] consiguen láminas transparentes de BiFeO₃ por spin-coating sobre sustratos de vidrio tras unas condiciones de preparación de la disolución y de tratamiento térmico posterior cuidadosamente controladas. En la bibliografía se encuentran referencias a la obtención de láminas delgadas de una fase pura α -BiFeO₃ con

microestructura densa y homogénea mediante dopado [108, 109] . No obstante, en estos trabajos la caracterización de las láminas desde el punto de vista estructural y microestructural sigue siendo muy somera y no permite descartar la presencia de otras fases.

1.7 Respuesta electromagnética en materiales de BiFeO_3 .

1.7.1 Respuesta eléctrica en materiales de BiFeO_3

Uno de los problemas más importantes de los materiales de BiFeO_3 de cara a sus posibles aplicaciones prácticas es la elevada conductividad eléctrica que suelen presentar [20]. Esta elevada conductividad hace imposible la polarización de los materiales y por tanto impide su uso como ferroléctricos.

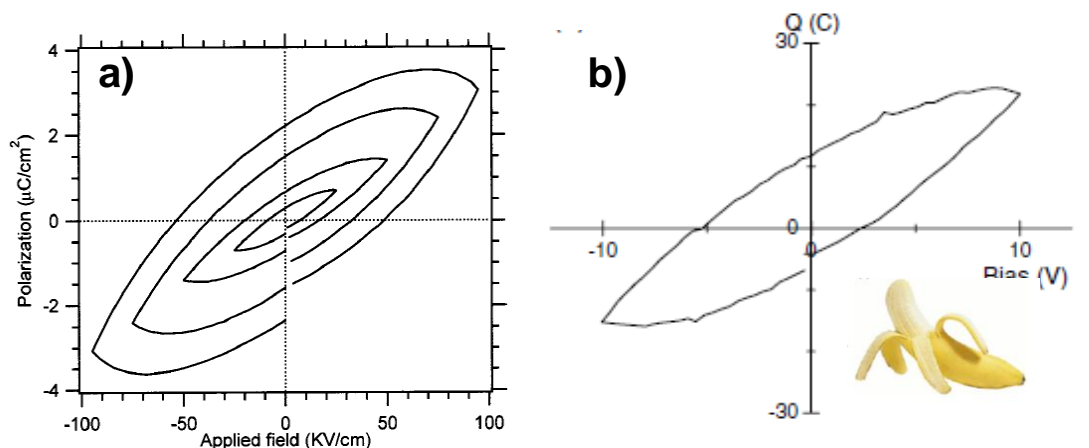


Figura 1.9 Ciclos de histéresis presentado por Pradhan et al. [48] correspondiente a cerámicas de BiFeO_3 en volumen preparadas por el método de “sinterización rápida en fase líquida” (a) y ciclo obtenido por Scott et al. al medir la piel de un plátano electrodada con plata [111] (b).

Los ciclos comúnmente descritos en la bibliografía para los materiales del BiFeO_3 , aunque aparentemente pueden mostrar una elevada polarización remanente, presentan una forma redondeada [47, 48, 110]. Un ejemplo de este tipo de ciclos serían los publicados por Prahan et al (**figura 1.9.a**) en un trabajo citado más de 300 veces en la bibliografía. Scott en un trabajo publicado en 2008 [111] compara los ciclos comúnmente reportados en la bibliografía para los materiales de BiFeO_3 a los que se obtienen al medir distintos objetos cotidianos o algunos alimentos, por ejemplo una piel de plátano electrodada

con plata (**figura 1.9.b**). El hecho es que este tipo de ciclos son característicos de materiales con una elevada conductividad eléctrica y por tanto dicen muy poco de las propiedades ferroeléctricas del material [111].

No existe un acuerdo sobre los motivos de las altas pérdidas dieléctricas en los materiales de BiFeO₃. En los materiales en volumen, en primer lugar está el problema de la elevada porosidad que suelen presentar debido a los problemas de densificación descritos anteriormente. Sin embargo, incluso para materiales en volumen con una elevada densidad ($> 95\% \rho_t$) [83, 112] o para láminas delgadas compactas [107, 113, 114] los problemas de conducción eléctrica a menudo están presentes. Algunos autores atribuyen el origen de esta elevada conductividad a la presencia de fases secundarias [114, 115], aunque otros defienden que la elevada conductividad es debida a la estructura de defectos, en concreto por las vacantes de oxígeno y/o los iones hierro en estado de oxidación II [113, 116]. Bèa et al. [114], en un estudio sobre láminas delgadas, comprobaron que la fase secundaria de Bi₂O₃ puede causar caminos de conducción a lo largo del material resultando en una elevada conductividad eléctrica. El mismo efecto podría tener la fase secundaria rica en bismuto Bi₂₅FeO₃₉ con estructura silenita dada su similitud estructural. Por otra parte, Lahmar et al. [115] describen que fases parásitas de γ -Fe₂O₃ también pueden aumentar la conductividad eléctrica de láminas delgadas preparadas por spin-coating basadas en BiFeO₃ con una composición con un 10% de exceso de hierro. Sin embargo, estos autores también sostienen que en láminas delgadas de fase pura BiFeO₃ la conductividad es debida a las vacantes de oxígeno y que puede ser reducida desviando la composición de la estequiométrica hacia composiciones hasta un 10% ricas en Bi₂O₃ –pues los iones Bi³⁺ ocuparían vacantes de bismuto preexistentes en el material debido a problemas de volatilización liberando O²⁻ que cancelaría vacantes de oxígeno preexistentes en el material)- o hasta un 5% ricas en Fe₂O₃ –pues los iones Fe³⁺ ocuparían posiciones del Bi³⁺ vacantes también liberando O²⁻ que cancelaría vacantes de oxígeno preexistentes en el material -. En cambio, Ke et al. [116] proponen que la conductividad eléctrica está causada mayoritariamente por iones Fe²⁺ en vez de por las vacantes de oxígeno o las fases secundarias (excepto cuando éstas se presentan en cantidades macroscópicas). Estos autores realizan un estudio estructural sobre cerámicas de BiFeO₃ en volumen sinterizadas bajo distintas atmósferas, Ar y O₂, observando que las sinterizadas en Ar presentan mayores

pérdidas dieléctricas. Los autores atribuyen la mayor conductividad a una mayor concentración de iones Fe^{2+} conforme a los resultados del análisis de las muestras mediante XPS.

El dopado de los materiales de BiFeO_3 en las posiciones A o B con pequeñas cantidades de distintos iones conlleva importantes cambios en las propiedades dado los efectos que los distintos dopantes pueden tener en la estabilización de la fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$, en la densificación y en la química de defectos. Sin embargo, en la bibliografía también existe mucha controversia respecto a las propiedades de materiales de BiFeO_3 dopados. Esto se debe, en gran parte, a la elevada sensibilidad de los materiales de BiFeO_3 a los parámetros experimentales durante su procesamiento, pero también a que muchos trabajos no presentan una caracterización adecuada de sus materiales -por ejemplo, asumen la existencia de una fase pura solamente a partir de los difractogramas de rayos X o carecen de una caracterización microestructural adecuada que permita la detección de fases segregadas- así como a interpretaciones inadecuadas de la caracterización realizada -por ejemplo, el asumir cambios de la concentración defectos (generalmente Fe^{2+} y vacantes de oxígeno) basándose en los datos extraídos de ciclos ferroeléctricos con forma redondeada

El dopado con cationes que pueden estabilizar la fase perovskita también puede resultar en un método efectivo para la disminución de la conductividad eléctrica de estos materiales. Algunos autores proponen el dopado con La^{3+} para disminuir la conductividad eléctrica [89, 117]. También se recogen ligeras mejoras en la polarización eléctrica de los materiales de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [89, 90], aunque no obtienen ciclos saturados que permitan asegurar este efecto. Sin embargo, otros autores en desacuerdo con estas publicaciones afirman que, aunque las pérdidas dieléctricas disminuyen con el dopado con elementos de las tierras raras en posiciones A, la sustitución de iones Bi^{3+} a partir de determinadas cantidades tiende a debilitar la actividad estereoquímica del par solitario s^2 del Bi^{3+} -cuya hibridación origina la ferroelectricidad- dando lugar a un comportamiento paraeléctrico [118, 119]. El dopado de los materiales de BiFeO_3 en las posiciones del Fe^{3+} con manganeso también es muy común en la bibliografía. Sin embargo, aunque algunos autores afirman que pequeñas cantidades de Mn^{2+} reducen la conductividad de los materiales de BiFeO_3 [120, 121] otros apuntan a un aumento de la

conductividad con el aumento del contenido de manganeso [56, 122, 123]. Por ejemplo, Selbach et al. [56] describen que al ser el BiFeO₃ un semiconductor de tipo p, el dopado con Mn³⁺ da lugar a un aumento de la conductividad eléctrica dado que la hiperestequiometría de oxígeno generada por la oxidación parcial de Mn³⁺ a Mn⁴⁺ da lugar a un aumento de la concentración de vacantes catiónicas en la estructura.

Según Mazumder et al. [98], el dopado con Pb²⁺ disminuye la conductividad eléctrica y mejora la polarización debido a la disminución de la concentración de iones Fe²⁺. Sin embargo, en otros muchos trabajos se propone que la conductividad eléctrica de los materiales de BiFeO₃ aumenta tras el dopado con dopantes aceptores. Por ejemplo, Qui et al. [124] afirman que el dopado de los materiales de BiFeO₃ con iones Ni²⁺ aumenta la conductividad eléctrica de los materiales de BiFeO₃ que, conforme a la caracterización eléctrica, sucede por un mecanismo de vacantes. Según Khomchenko et al. [100], el dopado con Pb²⁺ (al igual que con Ca²⁺, Sr²⁺ o Ba²⁺) aumenta la concentración de vacantes de oxígeno, según la caracterización realizada por espectroscopía de Mössbauer, y resulta en un aumento de la conductividad eléctrica. Por otra parte, Moure et al. [83] proponen que el dopado de los materiales de BiFeO₃ con Sr²⁺ aumenta la conductividad de borde de grano.

En cambio, respecto a los dopantes donores, hay un acuerdo más generalizado en su efecto en la disminución de la conductividad eléctrica. Por ejemplo, el dopado con Nb⁵⁺ ha sido recogido varias veces en la bibliografía por disminuir la conductividad eléctrica de los materiales de BiFeO₃ [99, 123, 125], lo que se ha atribuido a la disminución de la concentración de vacantes de oxígeno o a una posible segregación del niobio en borde de grano. La medida de ciclos de histéresis ferroeléctrica sólo se ha realizado para materiales de BiFeO₃ dopados en Nb⁵⁺ en forma de lámina delgada. Los resultados obtenidos hasta la fecha son contradictorios y mientras algunos trabajos afirman la mejora de la polarización remanente respecto a láminas delgadas de BiFeO₃ sin dopar preparadas por métodos semejantes [123], aunque sin lograr la obtención de ciclos saturados, otros defienden que ésta empeora [126]. También es común en la bibliografía el dopado con Ti⁴⁺ en posiciones del Fe³⁺ como método para disminuir la conductividad eléctrica de los materiales de BiFeO₃ [57, 124, 127], aunque también existe algún trabajo en que describen el efecto contrario afirmando que la conductividad eléctrica aumenta con el dopado con

Ti^{4+} [128]. De hecho, no existe un acuerdo sobre los mecanismos de compensación de carga y en la bibliografía siguen siendo objeto de discusión [57] [127] [129]. Otros dopantes de tipo donador que han sido empleados para intentar mejorar las propiedades de los materiales de BiFeO_3 son Zr^{4+} [130], V^{5+} [131] o W^{6+} [132]. Sin embargo, a pesar de las mejoras recogidas en la bibliografía de la conductividad eléctrica, en general los ciclos ferroeléctricos obtenidos para los materiales de BiFeO_3 dopados con propiedades dieléctricas mejoradas tampoco son saturados.

Entre la multitud de trabajos publicados, ocasionalmente han sido publicados en la bibliografía ciclos ferroeléctricos saturados para materiales de BiFeO_3 , bien en volumen [133] o bien en forma de láminas delgadas [18, 134, 135]. Los valores de polarización remanente obtenidos son muy variables. En el caso de materiales el volumen, el máximo valor de polarización remanente recogido en la bibliografía hasta la fecha es del orden de $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [133]. Para láminas delgadas los valores de polarización remanente obtenidos son hasta un orden de magnitud mayores [18], aunque los orígenes de estos elevados valores no están claros [113].

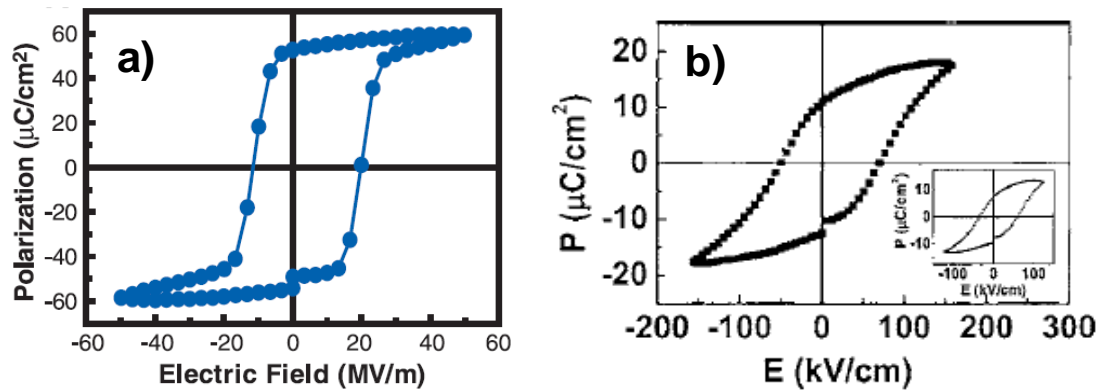


Figura 1.10. Ciclo de histéresis presentado por Wang et al. [18] correspondiente a láminas delgadas epitaxiales de BiFeO_3 (a) y ciclo obtenido por Zhang et al. [133] correspondiente a materiales de BiFeO_3 en volumen por el método de sinterización rápida en fase líquida (b).

En general, los resultados publicados presentan dificultades en su reproducibilidad y otros trabajos encontrados en la bibliografía con procedimientos similares resultan en propiedades totalmente distintas. La

disparidad de los valores de polarización puede deberse a diferentes motivos, desde una conducción eléctrica aún elevada de las muestras en volumen [19] a modificaciones estructurales estabilizadas por las tensiones en el caso de las láminas delgadas [18]. Sin embargo, el efecto de las tensiones en el aumento de la polarización remanente ha sido rechazado por distintos autores como Erenstein et al. [113] o Ederer et al. [136].

Estudios teóricos descritos a partir de la teoría moderna de polarización permiten explicar tanto los inesperadamente bajos valores como los anormalmente elevados obtenidos más recientemente a través de estructuras en las que los iones pueden cambiar su estado de oxidación [19]. Sin embargo, la confirmación esta hipótesis no se ha verificado experimentalmente debido a los problemas relacionados con la síntesis y caracterización de estos materiales.

1.7.2 Respuesta magnética en materiales de BiFeO₃

Como se explicó anteriormente, los cristales de BiFeO₃ con un tamaño superior a 64 nm (longitud de onda de la superestructura de spin cicloide), presentan comportamiento antiferromagnético. Sin embargo, esta superestructura puede truncarse dando lugar a un comportamiento ferrimagnético. Se han propuesto distintos métodos por los cuales esta superestructura podría romperse tales como la aplicación de altos campos magnéticos (~ 20 T), la reducción del tamaño de las partículas, la introducción de restricciones en láminas delgadas o la sustitución química [2, 137, 138].

En el año 2003 Wang et al. publicaron un valor de magnetización extraordinariamente grande ($M_s \sim 150$ emu/g, equivalente a $\sim 1 \mu_B/\text{Fe}$) para láminas epitaxiales de BiFeO₃ de un grosor de 70 nm [18]. Los autores atribuyeron esta singular mejora de la magnetización, dependiente del grosor de las láminas, al efecto de las tensiones. Sin embargo, más tarde varios autores han refutado esta hipótesis concluyendo que la respuesta magnética es independiente del grosor de las láminas delgadas [24, 113] y sugiriendo que esta elevada magnetización presentada por Wang et al. podía ser debida a iones Fe²⁺ [113] o a pequeñas cantidades de la fase secundaria $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [24].

Las nanopartículas de BiFeO_3 con un tamaño inferior a ~ 92 nm, muestran mejoras en la magnetización fuertemente dependientes del tamaño de las partículas [138-141]. Esta mejora de la magnetización se correlaciona con una mayor ruptura de la superestructura de spin cicloide al disminuir el tamaño y con espines descompensados y tensiones anisotrópicas en la superficie de las nanopartículas (**figura 1.11.a**) [139]. En 2007, Mazumder et al. [138] describen un valor de magnetización de saturación para nanopartículas de BiFeO_3 de un tamaño de unos 4 nm de $\sim 0.4 \mu_B/\text{Fe}$, considerablemente alto en comparación con el valor obtenido para muestras en volumen, $\sim 0.02 \mu_B/\text{Fe}$. Sin embargo, los valores de magnetización y coercitividad varían para partículas de tamaños similares obtenidas por distintos autores por diferentes métodos de síntesis [139, 142]. Esto sugiere que las propiedades magnéticas de las nanopartículas de BiFeO_3 son dependientes del método de obtención [142].

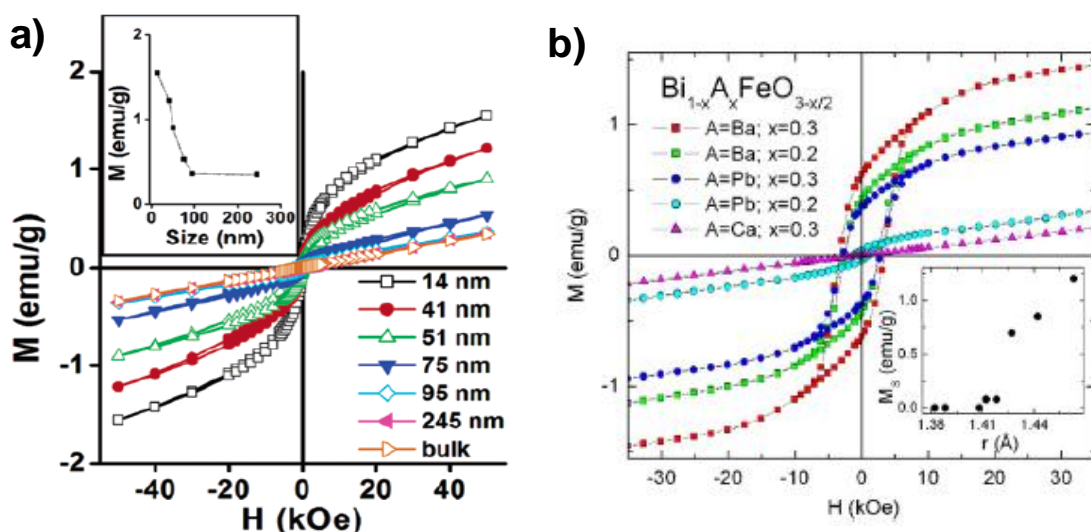


Figura 1.11. a) Correlación entre la magnetización y el tamaño de partícula según Park et al. [139]. b) Correlación entre la magnetización y el radio iónico de determinados dopantes en posición A según Khomchenko et al. [100].

La sustitución química también ha sido un método muy recurrido para la mejora de la magnetización de los materiales de BiFeO_3 . Sustitución de Bi^{3+} por iones diamagnéticos en posiciones A de la perovskita, como La^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} o Ba^{2+} resultan en una mejora de la magnetización correlacionada con su radio iónico (**figura 1.11.b**) [100, 143]. Khomchenko et al. [100] sugieren que el origen de la mejora en la magnetización al introducir un dopante diamagnético en las posiciones A es la variación de la constante anisotrópica. Sin embargo,

otros autores sugieren que la mejora de la magnetización en láminas de BiFeO₃ dopadas con Ba²⁺ se debe al aumento de la concentración de iones Fe²⁺ [144] o que en cerámicas en volumen preparadas por el método de mezcla de óxidos con un tratamiento térmico posterior en oxígeno la mejora de la magnetización es debida al diferente balance de vacantes de oxígeno [145].

También se ha publicado que el dopado en las posiciones B de la perovskita puede resultar en una mejora de la magnetización dado que la sustitución de los iones Fe puede aumentar el valor del ángulo Fe-O-Fe cambiando la interacción de supercanje [146]. En la bibliografía ha sido descrito que dopantes como Ti⁴⁺ [57, 127, 129, 147], Nb⁵⁺ [99, 148] o Zr⁴⁺ [149] pueden originar un ferromagnetismo débil en los materiales de BiFeO₃.

1.8 Referencias bibliográficas:

1. MARTIN, L.W. et al., Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008. **20**(43).
2. EERENSTEIN, W.; MATHUR, N.D.; SCOTT, J.F., Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006. **442**(7104): p. 759-765.
3. SCHMID, H. *On ferrotoroidics and electrotoroidic, magnetotoroidic and piezotoroidic effects*. 2001. Nanjing.
4. MA, J. et al., Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films. *Advanced Materials*, 2011. **23**(9): p. 1062-1087.
5. YATOM, H.; ENGLMAN, R., Theoretical methods in the magnetoelectric effect. I. Formal treatment. *Physical Review*, 1969. **188**(2): p. 793-802.
6. FIEBIG, M., Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005. **38**(8): p. R123-R152.
7. SPALDIN, N.A.; FIEBIG, M., The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 2005. **309**(5733): p. 391-392.
8. PRINZ, G.A., Magnetoelectronics. *Science*, 1998. **282**(5394): p. 1660-1663.
9. ASCHER, E. et al., Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni₃B₇O₁₃I. *Journal of Applied Physics*, 1966. **37**(3): p. 1404-1405.
10. HILL, N.A., Why are there so few magnetic ferroelectrics? *Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(29): p. 6694-6709.
11. COHEN, R.E., Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 1992. **358**(6382): p. 136-138.
12. EDERER, C.; SPALDIN, N.A., A new route to magnetic ferroelectrics. *Nature Materials*, 2004. **3**(12): p. 849-851.
13. VAN AKEN, B.B. et al., The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Materials*, 2004. **3**(3): p. 164-170.
14. KIMURA, T. et al., Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003. **426**(6962): p. 55-58.
15. HUR, N. et al., Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004. **429**(6990): p. 392-395.

16. MITOSERIU, L., Magnetoelectric phenomena in single-phase and composite systems. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, 2005. **44**: p. 177-184.
17. HILL, N.A., Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Science*, 2002. **32**: p. 1-37.
18. WANG, J. et al., Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003. **299**(5613): p. 1719-1722.
19. NEATON, J.B. et al., First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005. **71**(1).
20. CATALAN, G.; SCOTT, J.F., Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 2009. **21**(24): p. 2463-2485.
21. LYUBUTIN, I.S.; GAVRILIUK, A.G.; STRUZHUKIN, V.V., High-spin-low-spin transition and the sequence of the phase transformations in the BiFeO₃ crystal at high pressures. *JETP Letters*, 2008. **88**(8): p. 524-530.
22. NAGANUMA, H., *Multifunctional Characteristics of B-site Substituted BiFeO₃ Films*, M. Lallart, Editor 2011.
23. SELBACH, S.M. et al., Size-dependent properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(26): p. 6478-6484.
24. BÉA, H. et al., Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO₃ thin films by advanced x-ray characterizations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2006. **74**(2).
25. MICHEL, C. et al., The atomic structure of BiFeO₃. *Solid State Communications*, 1969. **7**(9): p. 701-704.
26. KUBEL, F.; SCHMID, H., Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B*, 1990. **46**(6): p. 698-702.
27. ZHAO, T. et al., Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. *Nature Materials*, 2006. **5**(10): p. 823-829.
28. PRELLIER, W.; SINGH, M.P.; MURUGAVEL, P., The single-phase multiferroic oxides: From bulk to thin film. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2005. **17**(30): p. R803-R832.
29. LEBEUGLE, D. et al., Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007. **76**(2).
30. SOSNOWSKA, I.; NEUMAIER, T.P.; STEICHELE, E., Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982. **15**(23): p. 4835-4846.
31. MOREAU, J.M. et al., Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and Neutron Diffraction Study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971. **32**(6): p. 1315-&.
32. SELBACH, S.M. et al., The ferroic phase transitions of BiFeO₃. *Advanced Materials*, 2008. **20**(19): p. 3692-3696.
33. LU, J. et al., Phase equilibrium of Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system and growth of BiFeO₃ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2011. **318**(1): p. 936-941.
34. POLOMSKA, M.; KACZMAREK, W.; PAJAK, Z., Electric and magnetic properties of (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solutions. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1974. **23**(2): p. 567-574.
35. PALAI, R. et al., β -phase and β - γ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008. **77**(1).
36. HAUMONT, R. et al., Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008. **78**(13).
37. ARNOLD, D.C. et al., Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃: Crystal structure of the orthorhombic β phase. *Physical Review Letters*, 2009. **102**(2).

38. SELBACH, S.M. et al., Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO₃ at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010. **183**(5): p. 1205-1208.
39. SPERANSKAYA, E.I. et al., The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science*, 1966. **14**(5): p. 873-874.
40. MOROZOV, M.I.; LOMANOVA, N.A.; GUSAROV, V.V., Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2003. **73**(11): p. 1676-1680.
41. MAITRE, A.; FRANCOIS, M.; GACHON, J.C., Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004. **25**(1): p. 59-67.
42. ACHENBACH, G.D.; JAMES, W.J.; GERSON, R., Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 1967. **50**(8): p. 437-&.
43. VALANT, M.; AXELSSON, A.K.; ALFORD, N., Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**: p. 5431-5436.
44. CARVALHO, T.T.; TAVARES, P.B., Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, 2008. **62**(24): p. 3984-3986.
45. SELBACH, S.M.; EINARSRUD, M.A.; GRANDE, T., On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(1): p. 169-173.
46. DAI, Z.-H.; AKISHIGE, Y., BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2012. **In Press, Corrected Proof**.
47. WANG, Y.P. et al., Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(10): p. 1731-1733.
48. PRADHAN, A.K. et al., Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(9): p. 1-4.
49. YUAN, G.L. et al., Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2006. **138**: p. 76-81.
50. KARIMI, S. et al., Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(19): p. 5102-5112.
51. CHENG, Z.X. et al., Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(7).
52. UNIYAL, P.; YADAV, K.L., Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃. *Materials Letters*, 2008. **62**(17-18): p. 2858-2861.
53. NALWA, K.S.; GARG, A.; UPADHYAYA, A., Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite. *Materials Letters*, 2008. **62**(6-7): p. 878-881.
54. MINH, N.V.; THANG, D.V., Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic Bi_{1-x}Y_xFeO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **505**(2): p. 619-622.
55. VAN MINH, N.; GIA QUAN, N., Structural, optical and electromagnetic properties of Bi_{1-x}HoxFeO₃ multiferroic materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(6): p. 2663-2666.
56. SELBACH, S.M. et al., Structure and properties of multiferroic oxygen hyperstoichiometric BiFe_{1-x}Mn_xO_{3+δ}. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(21): p. 5176-5186.
57. KIM, S.J. et al., Multiferroic properties of Ti-doped BiFeO₃ ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 2010. **56**(12): p. 439-442.
58. CHEN, J.C.; WU, J.M., Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(18).

59. KE, H. et al., Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO₃ powders synthesized by chemical co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(5): p. 2192-2197.
60. KOTHAI, V.; RANJAN, R., Synthesis of BiFeO₃ by carbonate precipitation. *Bulletin of Materials Science*, 2012. **35**(2): p. 157-161.
61. LIU, Z.; QI, Y.; LU, C., High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2010. **21**(4): p. 380-384.
62. SHAMI, M.Y.; AWAN, M.S.; ANIS-UR-REHMAN, M., Phase pure synthesis of BiFeO₃ nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(41): p. 10139-10144.
63. SHETTY, S.; PALKAR, V.R.; PINTO, R., Size effect study in magnetoelectric BiFeO₃ system. *Pramana-Journal of Physics*, 2002. **58**(5-6): p. 1027-1030.
64. RAHAMAN, N., *Ceramic Processing* 2007: CRC/Taylor & Francis.
65. YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K., Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(7): p. 2085-2103.
66. HAN, J.T. et al., Tunable synthesis of bismuth ferrites with various morphologies. *Advanced Materials*, 2006. **18**(16): p. 2145-+.
67. CHEN, C. et al., Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *Journal of Crystal Growth*, 2006. **291**(1): p. 135-139.
68. WANG, Y.G. et al., Mineralizer-assisted hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**: p. 2615-2617.
69. WANG, Y.G. et al., Alkali metal ions-assisted controllable synthesis of bismuth ferrites by a hydrothermal method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**: p. 3673-3675.
70. JIANG, H. et al., Hydrothermal synthesis of perovskite-type BiFeO₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008. **116**(1355): p. 837-839.
71. HAN, S.H. et al., Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO₃ powders fabricated by hydrothermal method. *Ceramics International*, 2010. **36**(4): p. 1365-1372.
72. GAJOVIC, A. et al., The synthesis of pure-phase bismuth ferrite in the Bi-Fe-O system under hydrothermal conditions without a mineralizer. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93**(10): p. 3173-3179.
73. CHEN, X.Z. et al., Large-scale growth and shape evolution of bismuth ferrite particles with a hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **126**(3): p. 560-567.
74. XIAOMENG, L.Ä. et al., Surfactant-assisted hydrothermal preparation of submicrometer-sized two-dimensional BiFeO₃ plates and their photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*, 2007. **42**(16): p. 6824-6827.
75. CHO, C.M. et al., Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Pure BiFeO₃ Nanopowders Using Triethanolamine and Their Applications as Visible-Light Photocatalysts. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008. **91**(11): p. 3753-3755.
76. LI, S. et al., Controlled fabrication of BiFeO₃ uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(7): p. 2903-2908.
77. HUO, Y.; JIN, Y.; ZHANG, Y., Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010. **331**(1-2): p. 15-20.
78. KONG, L.B. et al., Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*, 2008. **53**(2): p. 207-322.

79. SZAFRANIAK, I. et al., Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(13-15): p. 4399-4402.
80. DA SILVA, K.L. et al., Mechanothesized BiFeO₃ nanoparticles with highly reactive surface and enhanced magnetization. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(15): p. 7209-7217.
81. FREITAS, V.F. et al., Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO₃ and Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO₃ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **461**(1-2): p. 48-52.
82. MAURYA, D. et al., Magnetic studies of multiferroic Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009. **21**(2).
83. MOURE, A.; TARTAJ, J.; MOURE, C., Processing and characterization of Sr doped BiFeO₃ multiferroic materials by high energetic milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(25): p. 7042-7046.
84. SARAVANA KUMAR, K. et al., Mechanical milling assisted synthesis of Ba-Mn co-substituted BiFeO₃ ceramics and their properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. **45**(41).
85. CORREAS, C.; HUNGRÍA, T.; CASTRO, A., Mechanochemical synthesis of the whole xBiFeO₃-(1-x)PbTiO₃ multiferroic system: Structural characterization and study of phase transitions. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(9): p. 3125-3132.
86. DAI, Z.; AKISHIGE, Y., Electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics fabricated by mechanochemical synthesis and spark plasma sintering. *Materials Letters*, 2012. **88**: p. 36-39.
87. CHEN, F. et al., Sol-gel derived multiferroic BiFeO₃ ceramics with large polarization and weak ferromagnetism. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(9).
88. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R., *Introduction to ceramics* 1976: Wiley.
89. SIMÕES, A.Z.; GARCIA, F.G.; RICCARDI, C.D.S., Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **116**(2-3): p. 305-309.
90. JIANG, Q.H.; NAN, C.W.; SHEN, Z.J., Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. **89**(7): p. 2123-2127.
91. MAZUMDER, R. et al., Spark plasma sintering of BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, 2009. **44**(3): p. 555-559.
92. JIANG, Q.H. et al., Synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2008. **21**(1-4): p. 690-693.
93. BERTOLINO, N. et al., Electromigration effects in Al-Au multilayers. *Scripta Materialia*, 2001. **44**(5): p. 737-742.
94. KOZAKOV, A.T. et al., X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal (BiFeO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃), and ceramic (BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃) multiferroics. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2011. **184**(1-2): p. 16-23.
95. PRADO-GONJAL, J. et al., Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO₃ synthesized at low temperature by a microwave-hydrothermal method. *Solid State Sciences*, 2011. **13**(11): p. 2030-2036.
96. KUMAR, M.; YADAV, K.L.; VARMA, G.D., Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO₃ ceramics. *Materials Letters*, 2008. **62**(8-9): p. 1159-1161.
97. NALWA, K.S.; GARG, A., Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(4).
98. MAZUMDER, R.; SEN, A., Effect of Pb-doping on dielectric properties of BiFeO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **475**(1-2): p. 577-580.

99. JUN, Y.K. et al., Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2005. **135**(1-2): p. 133-137.
100. KHOMCHENKO, V.A. et al., Doping strategies for increased performance in BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009. **321**(11): p. 1692-1698.
101. TERNON, C. et al., Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target. *Thin Solid Films*, 2006. **515**(2): p. 481-484.
102. LEE, C.-C.; WU, J.-M., Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO₃ thin films. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(17): p. 7069-7073.
103. QI, X. et al., Growth and characterisation of multiferroic BiFeO₃ films with fully saturated ferroelectric hysteresis loops and large remanent polarisations. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010. **30**(2): p. 283-287.
104. ZHENG, R.Y. et al., Multiferroic BiFeO₃ thin films deposited on SrRuO₃ buffer layer by rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2007. **101**(5).
105. ZHENG, R.Y. et al., Effects of SRO Buffer Layer on Multiferroic BiFeO₃ Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008. **91**(10): p. 3240-3244.
106. LEE, Y.H. et al., Low-temperature growth and interface characterization of BiFeO₃ thin films with reduced leakage current. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(17).
107. DAS, S. et al., Wet chemical route to transparent BiFeO₃ films on SiO₂ substrates. *Thin Solid Films*, 2010. **518**(15): p. 4071-4075.
108. LIU, H.; LIU, T.; WANG, X., Study on the ferroelectricity of Eu substituted films. *Solid State Communications*, 2009. **149**(43-44): p. 1958-1961.
109. WANG, Y.; NAN, C.W., Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(5).
110. PALKAR, V.R.; JOHN, J.; PINTO, R., Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2002. **80**(9): p. 1628.
111. SCOTT, J.F., Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008. **20**(2).
112. LIU, H. et al., Dielectric and ferroelectric properties of BiFeO₃ ceramics sintered in different atmospheres. *Ceramics International*, 2012.
113. EERENSTEIN, W. et al., Comment on "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures". *Science*, 2005. **307**: p. 1203a.
114. BÉA, H. et al., Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(7).
115. LAHMAR, A. et al., Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films. *Solid State Ionics*, 2011. **202**(1): p. 1-5.
116. KE, H. et al., Dependence of dielectric behavior in BiFeO₃ ceramics on intrinsic defects. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **541**: p. 94-98.
117. LEE, Y.H.; WU, J.M.; LAI, C.H., Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(4): p. 1-3.
118. YUAN, G.L. et al., Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic ceramics. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(5).
119. UCHIDA, H. et al., Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 2006. **100**(1).
120. NAGANUMA, H.; MIURA, J.; OKAMURA, S., Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO₃ films. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(5).
121. SINGH, S.K.; ISHIWARA, H.; MARUYAMA, K., Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(26).
122. WEN, Z. et al., Effects of annealing process and Mn substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ films. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(16): p. 4497-4501.

123. CHUNG, C.F.; LIN, J.P.; WU, J.M., Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO₃ films. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(24).
124. QI, X. et al., Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(6): p. 1-3.
125. JUN, Y.K.; HONG, S.H., Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2007. **144**(7-8): p. 329-333.
126. SIMÕES, A.Z. et al., Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO₃ thin films grown on Pt electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **479**(1-2): p. 274-279.
127. GU, Y.H. et al., Nonstoichiometric BiFe_{0.9}Ti_{0.05}O₃ multiferroic ceramics with ultrahigh electrical resistivity. *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(9).
128. HU, G.D. et al., Low leakage current and enhanced ferroelectric properties of Ti and Zn codoped BiFeO₃ thin film. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(19).
129. LIU, H.; LIU, Z.; YAO, K., Improved electric properties in BiFeO₃ films by the doping of Ti. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007. **41**(2): p. 123-128.
130. LIU, H.; LIU, Z.; YAO, K., Study of the electric properties of BiFe_{1-x}Zr_xO_{3+δ} films prepared by the sol-gel process. *Physica B: Condensed Matter*, 2007. **391**(1): p. 103-107.
131. YU, B. et al., Enhanced electrical properties in multiferroic BiFeO₃ ceramics co-doped by La³⁺ and V⁵⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008. **41**(18).
132. CHENG, L. et al., Enhanced piezoelectric properties of epitaxial W-Doped BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Express*, 2010. **3**(10).
133. ZHANG, S.T. et al., Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(26): p. 1-3.
134. DAS, R.R. et al., Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO₃ thin films grown by sputtering. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(24).
135. WU, J. et al., Resistive hysteresis in BiFeO₃ thin films. *Materials Research Bulletin*, 2011. **46**(11): p. 2183-2186.
136. EDERER, C.; SPALDIN, N.A., Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005. **71**(22).
137. BAI, F. et al., Destruction of spin cycloid in (111)c -oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(3): p. 1-3.
138. MAZUMDER, R. et al., Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(6).
139. PARK, T.J. et al., Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Nano Letters*, 2007. **7**(3): p. 766-772.
140. JAISWAL, A. et al., Effect of reduced particle size on the magnetic properties of chemically synthesized BiFeO₃ nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(5): p. 2108-2115.
141. ANNAPU REDDY, V.; PATHAK, N.P.; NATH, R., Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO₃ nano-particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. **543**: p. 206-212.
142. VIJAYANAND, S. et al., Magnetic characteristics of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ at low temperatures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2009. **80**(6).
143. KHOMCHENKO, V.A. et al., Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO₃ perovskite. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(2).

144. YU, B. et al., Dependence of magnetic properties on the Fe^{2+} ion in Ba-doped BiFeO_3 multiferroic films. *Thin Solid Films*, 2012. **520**(11): p. 4089-4091.
145. SINGH, P.; JUNG, J.H., Effect of oxygen annealing on magnetic, electric and magnetodielectric properties of Ba-doped BiFeO_3 . *Physica B: Condensed Matter*, 2010. **405**(4): p. 1086-1089.
146. CHENG, Z.X. et al., A way to enhance the magnetic moment of multiferroic bismuth ferrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. **43**(24).
147. TROYANCHUK, I.O. et al., Weak ferromagnetism in BiFeO_3 doped with titanium. *Physica B: Condensed Matter*, 2009. **404**(21): p. 4185-4189.
148. SINGH, H.; YADAV, K.L., Effect of Nb substitution on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **132**(1): p. 17-21.
149. WEI, J. et al., Nonmagnetic Fe-site doping of BiFeO_3 multiferroic ceramics. *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(10).

CAPÍTULO 2:

Metodología experimental y técnicas de caracterización

2.1 Síntesis y preparación de materiales.

Los materiales cerámicos basados en BiFeO_3 que se discutirán en esta memoria de tesis han sido preparados por distintos métodos de síntesis. El método tomado como referencia para la síntesis de distintas composiciones ha sido el de mezcla de óxidos, aunque en esta memoria también se describen materiales preparados por síntesis química mediante coprecipitación de hidróxidos y por una vía mecanoquímica. Las composiciones que se han sintetizado han sido: BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$, $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ y $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$. Para simplificar, a lo largo de esta memoria de tesis a estas composiciones se las denominarán con los acrónimos *BF*, *BFT*, *BFN* y *BFW* respectivamente.

2.1.1 Materiales de partida

Las materias primas utilizadas para la preparación de materiales de BiFeO_3 mediante las vías de síntesis de mezcla de óxidos y mecanoquímica fueron los óxidos comerciales de Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 (de estructura anatasa), Nb_2O_5 y WO_3 . En la **tabla 2.1** se describen las características principales de estos óxidos.

Reactivo	Pureza	Granulometría	Distribuidor
Bi_2O_3	> 99.5 %	$D(v, 10) = 3.04 \mu\text{m}$ $D(v, 50) = 8.73 \mu\text{m}$ $D(v, 90) = 21.74 \mu\text{m}$	Riedel-de Haën
Fe_2O_3	> 99 %	$D(v, 10) = 2.35 \mu\text{m}$ $D(v, 50) = 11.53 \mu\text{m}$ $D(v, 90) = 34.93 \mu\text{m}$	Sigma Aldrich
TiO_2	> 99.5 %	$D(v, 10) = 0.78 \mu\text{m}$ $D(v, 50) = 1.36 \mu\text{m}$ $D(v, 90) = 2.17 \mu\text{m}$	Rhône-Poulenc
Nb_2O_5	> 99.5 %	$D(v, 10) = 0.17 \mu\text{m}$ $D(v, 50) = 0.38 \mu\text{m}$ $D(v, 90) = 6.16 \mu\text{m}$	Fluka
WO_3	> 99.8 %	$D(v, 10) = 0.22 \mu\text{m}$ $D(v, 50) = 0.61 \mu\text{m}$ $D(v, 90) = 2.22 \mu\text{m}$	Alfa Aesar

Tabla 2.1 Características principales y distribuidores de los óxidos comerciales usados como materias primas de partida para la síntesis por mezcla de óxidos y por mecanoquímica.

Para la síntesis por el método de coprecipitación de hidróxidos los reactivos de partida fueron los nitratos hidratados de hierro y bismuto, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >98%) y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, >98.5%). Como disolventes y agentes precipitantes se utilizaron disoluciones de HNO_3 y NH_4OH preparadas a partir de los respectivos reactivos químicos comerciales.

2.1.2 Síntesis de materiales por mezcla de óxidos

Para la preparación de materiales por el método de mezcla de óxidos, las cantidades adecuadas de los óxidos de partida –indicadas en la **tabla 2.3**– se homogeneizaron por molienda en atrición a 200 rpm, empleando etanol

como medio líquido y bolas de ZrO_2 de 1 mm de diámetro como medio de molienda.

Composición nominal	m (Bi_2O_3) (g)	m (Fe_2O_3) (g)	m (TiO_2) (g)	m (Nb_2O_5) (g)	m (WO_3) (g)
BiFeO_3	37.24	12.76	-	-	-
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_{3.025}$	37.25	12.02	0,6384	-	-
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_{3.05}$	36.92	12.02	-	1,0532	-
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{W}_{0.05})\text{O}_{3.075}$	36.35	11.84	-	-	1,8089

Tabla 2.3 Composiciones nominales preparadas y cantidad de óxidos necesarios para la obtención de 50 g de mezcla de cada composición.

Tras la molienda las mezclas correspondientes a las distintas composiciones se secaron en una estufa a 60 °C durante tiempos de entre 16 y 24 horas y se tamizaron por una malla de 100 μm .

Las mezclas homogeneizadas de las distintas composiciones se calcinaron en hornos eléctricos en atmósfera de aire usando crisoles de platino para evitar contaminación por la difusión de materia procedente del crisol, lo que podría ocurrir en caso de emplear materiales como Al_2O_3 . [1] En cambio, el platino no reacciona con los componentes del sistema hasta temperaturas por encima de 900 °C.

En algunos casos concretos, los tratamientos de calcinación se realizaron sobre muestras compactadas en forma de pastillas, en lugar de sobre muestras en polvo. En este caso, los polvos homogeneizados se prensaron uniaxialmente con una presión de 150 MPa en forma de discos de un espesor aproximado de 2 mm.

Los ciclos térmicos aplicados se prolongaron desde 1 minuto hasta 48 horas a la temperatura máxima empleando generalmente velocidades de calentamiento o enfriamiento de 3 °C/min. Ocasionalmente también se realizaron ensayos con enfriamiento brusco así como con calentamiento y enfriamiento brusco. Para el enfriamiento rápido se sacaron las muestras del horno desde la temperatura máxima a temperatura ambiente o -196 °C introduciendo la muestra en N_2 líquido. Para el calentamiento rápido se introdujeron las muestras en un horno previamente calentado. Estos procedimientos se conocen como método de *fast-firing* cuando tanto el calentamiento y el enfriamiento son bruscos, y como *quenching* cuando es el enfriamiento el que se realiza bruscamente. Estos términos se emplearán

durante la discusión desarrollada en esta memoria en referencia a este tipo de ciclos térmicos.

La temperatura del horno se siguió por un termopar interno calibrado. Para asegurar el correcto seguimiento de los ciclos se registró la temperatura del controlador.

2.1.3 Síntesis de materiales por coprecipitación.

Para la síntesis por coprecipitación en primer lugar cantidades estequiométricas de los nitratos hidratados de hierro y bismuto se disolvieron en una disolución acuosa de HNO_3 1 M preparada a partir de HNO_3 concentrado por agitación magnética durante 2 horas. El pH fuertemente ácido de esta disolución se estableció en base a la solubilidad de los iones de Fe^{3+} y Bi^{3+} , teniendo en cuenta la presencia de iones NO_3^- en el medio [2]. Esta disolución se vertió a un embudo de adición para su posterior precipitación en medio básico [2]. Por otra parte se preparó una disolución de 5 litros de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ al 50% en volumen, $\text{pH}=9.4$. Sobre esta disolución amoniacal y con agitación por palas fue vertiéndose gota a gota la disolución de los cationes de hierro y bismuto para la coprecipitación de los correspondientes hidróxidos. Una vez añadida la totalidad de la disolución de cationes se mantuvo la agitación durante 1 hora. Después se procedió a la neutralización del medio básico por lavado con H_2O . Para ello se decantó el medio líquido, lavando seguidamente el polvo coprecipitado con grandes volúmenes de agua (~ 2 l) y agitación con palas durante 15 minutos, realizando este proceso repetidas veces. Posteriormente se realizaron lavados similares con etanol con el fin de facilitar el secado y reducir la aglomeración de los polvos coprecipitados.

La mezcla coprecipitada se secó en una estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16-24 horas y se tamizó por una malla de $63\text{ }\mu\text{m}$. Los polvos de síntesis, de naturaleza amorfa, se calcinaron a distintas temperaturas siguiendo procedimientos similares a los empleados para la calcinación de muestras obtenidas por mezcla de óxidos.

2.1.4 Síntesis de materiales por vía mecanoquímica.

Para la preparación de materiales por vía mecanoquímica, los óxidos correspondientes para las composiciones BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ y $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$, (**Tabla 2.3**) se mezclaron en un mortero de ágata. Posteriormente se realizó la molienda usando un molino de carburo de wolframio de 125 ml de capacidad y 7 bolas de éste mismo material de un diámetro de 2 cm. La relación de masa polvo/bolas fue de 17. Ésta se realizó a una velocidad de giro de 350 rpm y en intervalos sucesivos de 20 minutos seguidos de paradas de 10 minutos -con el fin de evitar el calentamiento del molino a causa de los impactos de las bolas- hasta alcanzar los periodos de molienda deseados.

En los casos en los que se deseó estudiar la cristalización de los productos obtenidos por mecanosíntesis se procedió a su calcinación siguiendo el mismo procedimiento que el empleado para la calcinación de los polvos obtenidos por otros métodos de síntesis.

2.1.5 Conformado y sinterización de los materiales.

Los polvos de síntesis de las distintas composiciones y obtenidos por los distintos métodos explicados fueron llevados a un proceso de molienda en atrición a 200 rpm, empleando etanol como medio líquido y bolas de ZrO_2 de 1 mm de diámetro como medio de molienda para mejorar su homogeneidad y disminuir el estado de aglomeración. Los polvos se secaron a 60 °C durante 16-24 horas y se tamizaron a 100 μm . Posteriormente se añadió un aditivo comercial para facilitar el prensado volviendo a tamizarse por 100 μm .

Los polvos se conformaron como cilindros de aproximadamente 8 mm de diámetro y espesor en 2-3mm mediante un prensado uniaxial seguido de un prensado isostático, ambos a 200 MPa. Para la eliminación de los aditivos los discos prensados se trataron a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min.

La densificación de estas muestras se realizó por un tratamiento térmico en intervalos de temperaturas establecidos a partir de los resultados de las técnicas de microscopía de calefacción y dilatometría. En general los

ciclos térmicos consistieron en rampas de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min con paradas de 2 horas a la máxima temperatura. Para llevar a cabo estos tratamientos se utilizaron crisoles de platino y hornos eléctricos como los anteriormente descritos.

2.1.6 Preparación de pares de difusión

Para el estudio del mecanismo de reacción en estado sólido entre el Bi_2O_3 y el Fe_2O_3 se realizaron ensayos empleando el método de los pares de difusión [3-5]. Para ello se prepararon pares consistentes en una pastilla de Bi_2O_3 embebida en Fe_2O_3 .

Para la preparación de estas muestras en primer lugar se prensó uniaxialmente una pastilla de Bi_2O_3 y una pastilla de Fe_2O_3 . Sin sacar esta última pastilla del troquel se pone sobre ella la pastilla en verde de Bi_2O_3 y se recubre con más polvo de Fe_2O_3 prensando todo en conjunto (**figura 2.1**).

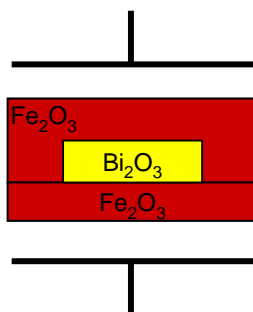


Figura 2.1 Representación esquemática de la preparación de los pares de difusión Bi_2O_3 - Fe_2O_3 con las zonas de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 coloreadas en amarillo y rojo respectivamente.

2.2 Técnicas y métodos de caracterización.

2.2.1 Medida del tamaño de partícula: Laser-Coulter

El tamaño medio de partícula (d_{50}) y la distribución del tamaño de partícula de los materiales de partida y de las composiciones homogeneizadas y presinterizadas tras la molturación se obtuvieron empleando un analizador de pulso láser de la casa comercial Malvern, modelo Mastersizer S (Reino

Unido). Este equipo evalúa tamaños medios de partícula comprendidos entre 0.20–880 μm , basándose en la teoría de la dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS). La fuente de luz es un láser de He–Ne con una longitud de onda $\lambda=632.8$ nm. El haz del láser interacciona con las partículas de sólido en suspensión, dispersándose a determinados ángulos en función del tamaño de las partículas.

Para llevar a cabo la medida las muestras se dispersaron en etanol en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos añadiendo como defloculante Dolapix CE64.

Para el tratamiento de los datos es necesario emplear la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesaria la introducción del índice de refracción de la fase sólida dispersa y del medio de dispersión. En el caso de polvos de óxidos mixtos cuyo índice de refracción no es conocido se empleó la teoría de Fraunhofer, según la cual las características de la dispersión de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra, aunque esta aproximación introduce serios errores en la medida de partículas submicrónicas.

2.2.2 Análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATD-TG)

El Análisis Térmico Diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura, que con respecto a una sustancia de referencia térmicamente inerte, tienen lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada a una velocidad constante en atmósfera controlada. La Termogravimetría (TG) detecta variaciones de peso que se producen en la muestra, al someterla a un tratamiento térmico, referido al mismo patrón. Estos análisis permiten obtener información acerca de la estabilidad térmica de las composiciones bajo estudio. La variación de la masa con la temperatura puede ser debida a distintos procesos tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [6].

Las curvas ATD-TG se registraron en un equipo Netzsch modelo STA-409 que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Para realizar los ensayos se utilizaron entre 80 y 100 mg de masa de muestra que se depositaron sobre crisoles de platino, empleándose alúmina

(α -Al₂O₃) calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperatura entre ~ 30 y 900 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 l/min y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

2.2.3 Microscopía de calefacción

La Microscopía Óptica de Calefacción o de alta temperatura, a veces denominada también dilatometría óptica, permite a través de una cámara acoplada a un horno tubular y un programa de análisis de imagen, seguir la evolución con la temperatura de diferentes parámetros de muestras sólidas en verde obtenidas a partir de polvo prensado o piezas de forma geométrica sencilla—como pequeños cilindros o cubos. Durante el ensayo se registra la variación del área de la muestra, los ángulos de contacto de ésta con el sustrato, los ángulos formados por las esquinas superiores de la muestra, la anchura y la altura de la muestra y la variación de un factor de forma calculado en base a algunos de los anteriores parámetros.

Las muestras se caracterizaron en el intervalo de temperaturas de 25-950 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para simular las condiciones de la etapa de sinterización. Para realizar estos ensayos se empleó un horno HR18 de Hesse Instruments con resistencias de Pt-Rd, que posibilita alcanzar una temperatura máxima de trabajo de 1650 °C. El horno está acoplado a un sistema óptico y de Leica-Microsystems y Análisis de Imagen EMI.

2.2.4 Dilatometría de alta temperatura

La dilatometría de alta temperatura permite conocer la variación dimensional de una muestra en verde en función de la temperatura. El cambio dimensional experimentado por una muestra compactada durante su tratamiento térmico se utiliza como método para estudiar su sinterabilidad. Aunque dichos cambios dimensionales son en general anisótropos, midiendo la contracción o expansión del material a lo largo de una dirección, se puede obtener información sobre los procesos que ocurren durante este tratamiento. Formalmente el cambio dimensional se define como dL/L_0 , cantidad que

refleja el cambio en la longitud inicial del compacto, L_0 , al alcanzar una longitud final, L_S , durante la sinterización. Si $L_S < L_0$ entonces $dL/L_0 < 0$ indicando que la muestra ha contraído y que su densidad, si no se ha producido variación en la masa del compacto, ha aumentado. En el caso contrario, el material se habría expandido y su densidad habría disminuido. Para procesos de calentamiento a velocidad constante se puede registrar además la velocidad de contracción en función de la temperatura, $d(\Delta L/L_0)/dT$.

Los ensayos dilatométricos se efectuaron en un dilatómetro Netzch 407/E. Las condiciones de trabajo fueron similares a aquellas empleadas durante la sinterización, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Las muestras se compactaron por prensado uniaxial en forma de cilindros plano-paralelos de 8 mm de altura. Durante el tratamiento de los datos se restaron las dilataciones/contracciones del soporte y el palpador, determinadas durante el proceso previo de calibración del equipo.

2.2.5 Medida de la densidad.

La densidad aparente y la porosidad abierta de las muestras sinterizadas se calcularon mediante el método de inmersión. Este método basado en el principio de Arquímedes consiste en la medida del empuje que sufre un cuerpo al sumergirlo en un líquido, agua desionizada en este caso. El cálculo se realiza mediante la siguiente relación:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \rho_{H_2O} \quad [1]$$

Donde m_1 es el peso de la muestra seca, m_2 el peso de la muestra sumergida y $\rho(H_2O)$ la densidad del H_2O desionizada a la temperatura de medida.

2.2.6 Difracción de rayos X (DRX).

La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras, se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), a temperatura ambiente.

Esta técnica se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo θ , parte de la radiación difracta constructivamente. La condición de reflexión establecida por W.H Bragg y W.L. Bragg indica que la diferencia de caminos recorridos es un múltiplo entero de la longitud de onda [7] según la ecuación [2]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad [2]$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, d es el espaciado entre planos atómicos y θ es el ángulo del haz incidente.

Los patrones de difracción suministran información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [7].

La asignación de los picos de difracción se llevó a cabo por comparación del espectro experimental con las fichas del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) usando la aplicación EVA del software Diffrac.Suite™ (Bruker Corporation, Germany).

Difracción de rayos X con barrido θ - 2θ .

Los difractogramas de rayos X para la determinación de fases cristalinas presentes se registraron en un rango de 2θ de 15 a 65 °, con un paso de 0.099° y un tiempo por paso de 0.5 s. Los difractogramas de rayos X para el cálculo de los parámetros de red se registraron en un rango de 2θ de 15 a 90 ° con un paso de 0.02 y un tiempo por paso de 1.5 s.

Los difractogramas se registraron con un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación $K\alpha$ de Cu y con detector rápido “ojo de lince”

(Bruker, Germany) con radiación y condiciones de 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad.

Difracción de rayos X en ángulo de incidencia rasante.

Para muestras donde se quisieron estudiar las características estructurales sólo en las capas más superficiales del material se empleo la difracción de rayos X con un barrido de incidencia rasante, con un ángulo fijo, γ , de entre 0.5 y 5° (en función del espesor que se deseaba analizar en cada caso).

El ángulo de incidencia está relacionado con la penetración de los rayos-X. La profundidad (x) de penetración para un ángulo de incidencia fijo se calculó utilizando el programa *ABSORBDX* *Diffraclplus* (Bruker AXS, Alemania), según la ecuación [3]:

$$x = -\ln(1 - p) \times \left(\mu(\lambda) \cdot \rho \cdot \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right) \right)^{-1} \quad [3]$$

En este cálculo se considera que la relación de intensidad entre el haz incidente y el difractado es un 90% ($p=0.9$), μ es el coeficiente de absorción de masa del material en función de la longitud de onda del haz incidente y ρ la masa específica del material. Además se considera que el material es homogéneo y que la geometría de incidencia es tipo Bragg-Brentano, donde γ es el ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra y 2θ la desviación del haz.

Preparación de muestras para su análisis por DRX.

Las muestras en polvo se prepararon para su análisis para difracción de rayos X por molturación del polvo en un mortero de Ágata que, posteriormente, se disponía sobre un portamuestras de resina de la casa comercial Bruker.

En los materiales basados en bismuto, son comunes los problemas de descomposición en superficie durante los tratamientos térmicos de sinterización como consecuencia de la volatilización de Bi_2O_3 [8]. Estos

fenómenos resultan en una capa superficial en los materiales (de espesor variable) donde el contenido en bismuto ha cambiado con respecto al interior de la muestra. Por ello, antes de proceder a la caracterización estructural de los materiales basados en BiFeO_3 sinterizados aquí preparados se evaluó este posible efecto.

En la **figura 2.2** se muestran dos difractogramas de rayos X de una misma muestra sinterizada de composición BiFeO_3 preparada con un tratamiento térmico a 900°C durante 2 horas, realizados siguiendo distintos protocolos: directamente sobre la superficie del material expuesta al aire durante la sinterización (**figura 2.2 a**) y sobre polvo obtenido molturando la muestra sinterizada en un mortero de carburo de wolframio (**figura 2.2 b**). De la comparación de estos difractogramas se deduce que la forma de preparación de la muestra para la caracterización de rayos X puede ser muy determinante en el resultado obtenido. Mientras que en el difractograma realizado a partir de muestra en polvo únicamente se observan los picos de difracción de la fase

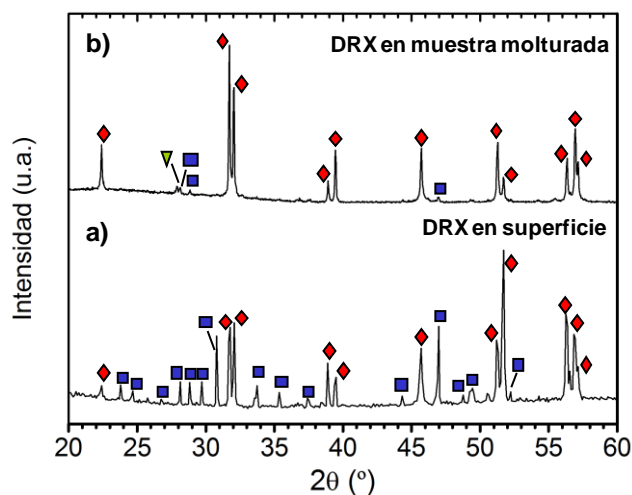


Figura 2.2 Difractogramas de rayos X de una muestra de BiFeO_3 realizado distintos modos: en la superficie intacta después de la sinterización (**a**) y en la muestra en polvo obtenido por la molturación de la pastilla (**b**). Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼)

BiFeO_3 acompañado de una pequeña cantidad de las fases secundarias, los difractogramas realizados en la superficie de este material indican una mucha mayor proporción de la fase secundaria rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Por tanto, en vista de estos efectos en superficie, para la caracterización por difracción rayos X de los materiales densos se ha seguido siempre el mismo protocolo de

preparación de muestras (salvo casos específicos indicados). Este protocolo consiste en la molturación del material sinterizado en mortero, realizando posteriormente los análisis del mismo modo que para muestras en polvo.

Cálculo del tamaño de cristal por el método de Scherrer.

En los casos en los que se observó un ensanchamiento apreciable de los picos de difracción correspondientes a la fase BiFeO_3 se calculó el tamaño de cristal mediante el método de Scherrer. Este método permite calcular el tamaño relativo de los cristalitos pudiéndose aplicar para cristales comprendidos entre unos 50 y 5000 Å, aunque la precisión disminuye a medida que aumenta el tamaño de cristal, es decir, a medida que la relación entre la anchura total del pico y la anchura instrumental se aproxima a la unidad [9]. El cálculo se realizó sobre el pico más intenso del difractograma, generalmente el correspondiente al plano (104). La ecuación empleada para el cálculo es:

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{(hkl)}} \quad [4]$$

donde:

$\lambda = K_{\alpha 1}$ del Cu = 1.5418 Å

$\beta = (W^2 - b^2)^{1/2}$

W = anchura a media altura (FWMH) del pico de la muestra (en radianes)

b = anchura instrumental (en radianes)

$\theta_{(hkl)} = \frac{1}{2} 2\theta_{(hkl)} = \text{ángulo del pico (hkl)} \text{ (en radianes).}$

Para la determinación de la anchura instrumental se empleó un patrón de silicio policristalino.

Cálculo de los parámetros de red por el método de LeBail.

Para algunas de las muestras preparadas a lo largo de esta memoria se calcularon los parámetros cristalinos a partir del refinamiento de los difractogramas de rayos X usando el método de Le Bail [10]. Mediante este método el difractograma experimental se ajusta a uno teórico, calculado

utilizando un modelo estructural aproximado, refinando la posición y la forma de los picos pero no las intensidades. En algunos casos se trató el refinamiento de los difractogramas por el método de Rietveld, pero los intentos realizados teniendo en cuenta distintas variables y efectos no dieron lugar a mejores factores de fiabilidad. De hecho, cuando se trata con estructuras complejas difíciles de describir la utilización del método de LeBail para la determinación de los parámetros de red es más fiable [10].

En estos casos los difractogramas fueron registrados con barridos más lentos. En concreto se utilizó un barrido entre ángulos de $2\theta = 15-90^\circ$, un paso de 0.02° y un tiempo en cada paso de 1.5 s.

Para llevar a cabo el ajuste se utilizó el software FullProff [11] en el modo *profile matching* que permite el cálculo de los parámetros de red mediante el método de LeBail. Los picos de difracción se ajustaron a funciones de tipo Pseudo-Voigh refinando los siguientes parámetros: Zero (factor que define el desplazamiento del difractograma en el eje X), η_0 (parámetro que define las contribuciones de las funciones gaussiana y lorentziana en función del valor del ángulo θ), W (que define la forma de los picos de difracción independientemente del valor de θ), X, U y V (que definen la forma de los picos de difracción con más influencia para mayores valores de θ); y a, c y γ (que definen los valores de los parámetros de red). La calidad del ajuste viene dada por los parámetros de fiabilidad χ^2 , Rp, Rexp y Rwp; asimismo se revisó visualmente el ajuste entre el difractograma experimental y el calculado.

2.2.7 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido permite determinar de manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura de un material. En esta microscopía un haz de electrones se enfoca sobre la muestra y barre una pequeña área rectangular. Los electrones que conforman el haz interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son apropiadamente detectados y utilizados para generar una imagen de la zona que barre el haz. Los electrones retrodispersados y los secundarios son los que constituyen las señales de más interés en esta técnica, ya que dependiendo de las diferencias topográficas de

la superficie, el haz de electrones que incide sobre las muestras dará lugar a distintas intensidades de los mismos.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, del inglés *field emission scanning electron microscopy*) Hitachi S-4700. Este microscopio cuenta con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado para las muestras se encuentra en el rango 20-25 kV. El equipo incorpora una microsonda EDS Noran provista de software de adquisición de datos System Six.

Análisis EDS

Además del análisis microestructural de los materiales, se realizaron análisis cualitativos y semicuantitativos simultáneos mediante microanálisis puntual por dispersión de energía de rayos X, (*EDX* o *EDS* del inglés *Energy Dispersion Spectroscopy*).

Esta técnica de caracterización se basa en la emisión de rayos X por parte de la muestra debido a la interacción con el haz de electrones. Esta emisión nos permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en la composición atómica y con una resolución espacial de $\sim 1 \mu\text{m}^2$. El microanálisis de rayos X consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La energía de los fotones se determina a partir de la ionización que éstos producen al incidir sobre un monocristal semiconductor.

El análisis por EDS permite conocer la composición atómica de pequeñas regiones de la muestra y proporciona información acerca del grado de homogeneidad de la muestra. Para ello, los espectros obtenidos se analizan con un programa de corrección que tiene en cuenta la influencia del número atómico, la absorción del detector, y la fluorescencia de rayos X inducida en la muestra.

Preparación de muestras en polvo para microscopía electrónica de barrido

Las muestras a caracterizar se espolvorearon directamente sobre un portamuestras o bien se dispersaron en etanol depositando unas gotas de la suspensión con una pipeta sobre un vidrio pegado al portamuestras.

Posteriormente se sometieron a un proceso de metalización para hacer su superficie conductora. Este proceso se lleva a cabo mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de plata u oro de aproximadamente 10 nm. Este espesor de recubrimiento metálico es suficiente para eliminar los efectos de carga y la degradación térmica durante la observación.

Preparación de materiales densos para microscopía electrónica de barrido

Para la caracterización de muestras sinterizadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo se realizó un proceso de desbastado y pulido hasta conseguir un brillo especular en la superficie de las mismas. Tras el pulido, en algunas de las muestras se realizó un ataque de la superficie para revelar el borde de los granos que constituyen el material. Posteriormente se metalizó la superficie de las muestras depositando mediante pulverización o *sputtering* una capa de plata u oro de aproximadamente 10 nm.

En general, pueden realizarse dos tipos de ataques: químico y térmico. El ataque químico consiste en la sumersión de la muestra en disoluciones ácidas diluidas durante un tiempo determinado de forma que se consigue la disolución parcial del material de la muestra. El ataque térmico, en cambio, consiste en llevar la muestra pulida hasta una temperatura un 10 % inferior a la temperatura del tratamiento térmico empleado para la sinterización.

Para los materiales basados en BiFeO_3 aquí preparados se estudiaron las dos posibilidades de ataque, químico y térmico. No obstante, experimentalmente se observaron ciertas diferencias entre la proporción de fases y la morfología de éstas obtenidas en las superficies pulidas sin atacar, con ataque térmico y con ataque químico. En la **figura 2.3** se muestran las micrografías obtenidas para una misma muestra de BiFeO_3 en la superficie pulida sin atacar (**figura 2.3.a** y **2.3.b**), en la superficie pulida y atacada químicamente con HCl diluido al 10% (**figura 2.3.c** y **2.3.d**) y en la superficie pulida y atacada térmicamente (**figura 2.3.e** y **2.3.f**). En las micrografías de la superficie atacada químicamente se observan poros no presentes en la superficie sin pulir identificados con zonas en las se encontraban segregadas las fases secundarias ricas en bismuto. En estas micrografías por tanto sólo

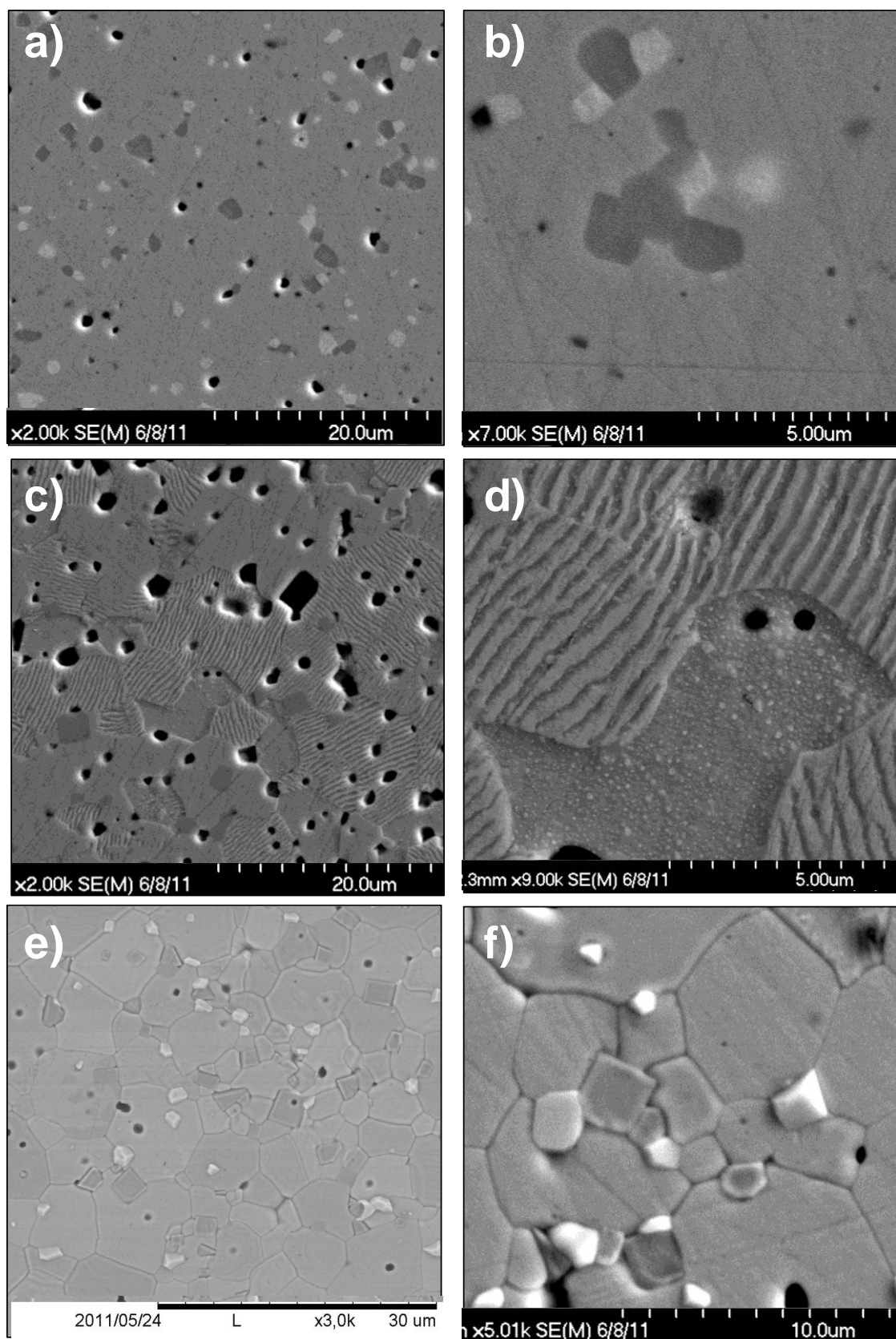


Figura 2.3 Micrografías de microscopía electrónica de barrido de muestras densas de BiFeO₃ obtenidas en iguales condiciones realizadas sobre la superficie pulida y sin atacar (**a** y **b**), con ataque químico con HCl (**c** y **d**) y con ataque térmico a 775°C durante 10 minutos (**e** y **f**).

pueden observarse los granos de la matriz y de las fases secundarias basadas en hierro. En las micrografías de la superficie pulida y atacada térmicamente pueden observarse granos de tres fases diferentes. Sin embargo, a partir del análisis de imagen se comprobó que el porcentaje de fases secundarias presentes calculado a partir de estas micrografías era mayor que el calculado a partir de las micrografías de la superficie pulida sin atacar. La morfología de los granos de la matriz y de las fases secundarias también cambia al atacar las muestras térmicamente, como se comprueba al comparar estas micrografías con las de la superficie pulida sin atacar o con ataque químico.

En vista de estos resultados, el análisis de la proporción de fases secundarias y del tamaño y la morfología de los granos se realizó sobre micrografías de la superficie pulida sin atacar o de la superficie pulida con ataque químico (aunque en este caso no se observan las fases ricas en bismuto), pero nunca con ataque térmico. Para el ataque químico se usaron en todos los casos disoluciones de HCl diluido al 10 % en volumen, aunque los tiempos de sumersión de la muestra se variaron desde 20 segundos hasta 1 minuto en función de la composición y temperatura de sinterización del material, optimizando este tiempo para cada material.

Análisis de imagen

El tamaño medio de grano y la distribución de tamaños en muestras sinterizadas se evaluaron sobre las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido mediante un procesador de imágenes provisto de un programa de análisis Leica Qwin de Leica Microsystems. Dicho analizador mide el área de cada grano y transforma su superficie irregular en un círculo de diámetro equivalente. Para que este método sea fiable es necesario realizar el conteo sobre el mayor número posible de partículas o granos. En el análisis, más de 200 granos fueron tenidos en cuenta para cada muestra. El error en el tamaño de grano se estima a partir de la desviación en el valor medio obtenido del análisis de diferentes micrografías correspondientes a la misma muestra. El análisis de imagen también se empleó para el cálculo de la proporción de fases (en % en área) a partir de micrografías de muestras densas. En este caso el analizador mide el área de cada una de las fases, distinguibles por las

diferentes tonalidades de los granos en función de su composición atómica [12].

2.2.9 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM).

El análisis por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo usando dos equipos: un microscopio TEM JEM 2000FX, JEOL Ltd., Japan, y un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de emisión de campo (HRTEM) JEM-2011(JEOL Ltd., Japan) trabajando a 200 kV y que proporciona una resolución espacial de 0.19 nm.

Microscopía electrónica de transmisión modo STEM.

El microscopio HRTEM utilizado permitió trabajar en el modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) en el que la imagen se construye por un barrido en un área de la muestra. Este modo permite una resolución espacial de 1 nm, proporcionando una mayor exactitud en los análisis EDS realizados sobre las muestras sinterizadas.

Análisis EDS en el microscopio de transmisión.

Los dos microscopios electrónicos de transmisión utilizados estaban equipados con EDS. No obstante, sólo en el de alta resolución pudieron obtenerse resultados cuantitativos, especialmente operando en el modo STEM sobre muestras sinterizadas.

Los tiempos de exposición para los análisis EDS no superaron los 50 segundos para evitar el desplazamiento térmico y fenómenos de recristalización que pudieran dar lugar a artificios experimentales en el análisis de los resultados. En las micrografías HRTEM de la **figura 2.4.** pueden observarse los fenómenos de degradación sobre una muestra en polvo y una muestra sinterizada debido a los largos tiempos de exposición al haz (~ 100 s).

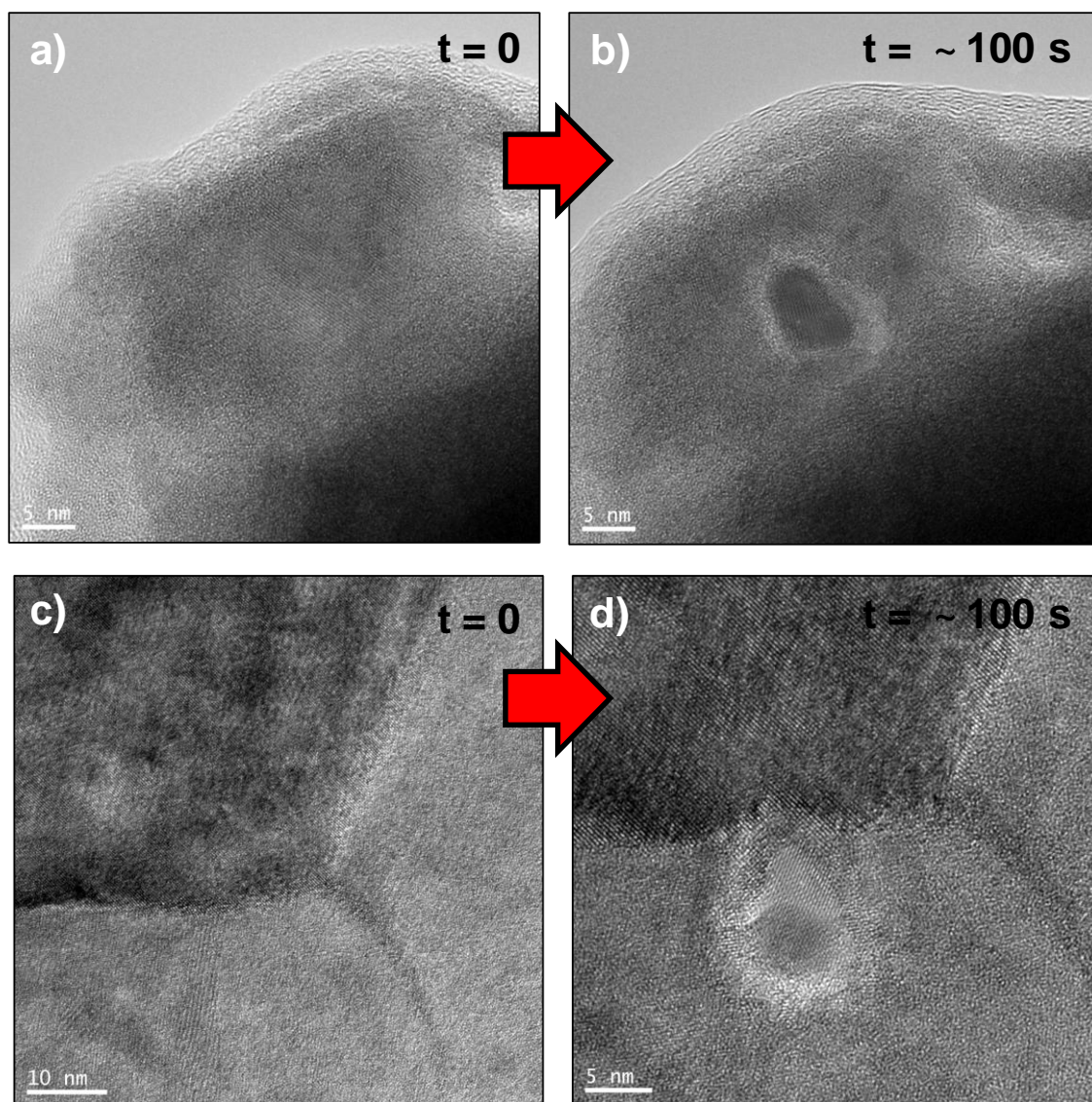


Figura 2.4. Micrografías de HRTEM de una muestra en polvo de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ (**a** y **b**) y de una muestra sinterizada de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (**c** y **d**) antes y después de realizar análisis EDS con tiempos de exposición de ~ 100 segundos.

Preparación de muestras para su análisis por TEM

Las muestras en polvo se prepararon por deposición de una gota de una suspensión de éstos en etanol (que se dispersaron con ayuda de un baño de ultrasonidos) en una rejilla de cobre cubierta con una lámina polimérica (*Lacey Carbon Film* LC200-Cu, Aname, USA).

La preparación de muestras sinterizadas para su análisis para HRTEM se realizó cortando discos de 3 mm de diámetro de las cerámicas densas que se redujeron a ~ 120 μm por desbastado. En el centro del disco se realiza una concavidad y finalmente las muestras se adelgazaron por ataque iónico.

2.2.10 Espectroscopía Mössbauer.

La espectroscopía Mössbauer es una técnica de caracterización que puede proporcionar información precisa sobre las propiedades químicas, estructurales magnéticas de un material. Esta técnica se basa en el efecto Mössbauer, descubierto por Rudolph Mössbauer en 1957.

El método más común de medida consiste en la exposición de la muestra a una fuente de radiación gamma detectando la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra. Los átomos en la fuente emisora de rayos γ deben ser el mismo isótopo que los átomos que los absorben en la muestra. Esto es una de las principales limitaciones de la espectroscopía Mössbauer permitiendo el análisis de un número de elementos muy limitado. De acuerdo con el efecto Mössbauer, una fracción significativa de los rayos γ emitidos no perderán energía para retroceder por lo que tendrán aproximadamente la energía correcta para ser absorbidos por los átomos del blanco. Las diferencias son atribuibles al ambiente químico del blanco, que es lo que se desea observar. El número, las posiciones, y las intensidades de los picos en el espectro Mössbauer proporcionan la información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y pueden ser usados para caracterizar la muestra. Además, puesto que las intensidades relativas de los subespectros son proporcionales a la concentración en la muestra, esta técnica puede ser empleada para el análisis semicuantitativo.

Los espectros se registraron usando un espectrómetro controlado a través de un microcomputador (Halder) en modo sinusoidal y en disposición de transmisión vertical. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente usando la fuente de radiación $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ y con una densidad en área de hierro en la muestra de hasta 5 mg/cm². El ajuste de los espectros se realizó mediante un software de análisis específico para espectros Mössbauer, Recoil [13] usando funciones lorentzianas. Así, los espectros experimentales se descompusieron en subespectros mediante el ajuste de los siguientes parámetros: desplazamiento isomérico (IS) (en mm/s), semianchura de las líneas (Γ) (en mm/s), desplazamiento cuadrupolar (QS) (en mm/s), campo magnético local (H) (en T) y porcentaje en área de cada subespectro individual.

La recolección de los espectros estuvo condicionada por los largos tiempos de medida para los espectros del BiFeO_3 , que se prolongan hasta 8 días.

2.2.11 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre la muestra y examinar la interacción de la luz dispersada por la muestra. La radiación dispersada con distinta frecuencia que la luz incidente (dispersión inelástica) es característica de la naturaleza química y estado físico de la muestra e independiente de la radiación incidente y se conoce como dispersión Raman. En la dispersión Raman pueden darse dos fenómenos: *Stokes*, donde el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente y *Anti-Stokes* en el que la frecuencia es mayor. Las transiciones tipo *Stokes* son más probables que las *Anti-Stokes*, por lo que generalmente se trabaja midiendo sólo el efecto *Stokes*.

Los espectros se registraron con un espectrómetro *Raman* de la marca *Renishaw* modelo *inVia*. Dichos espectros se obtuvieron empleando como fuente de radiación un láser de ión Ar ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Las muestras se enfocan empleando un microscopio óptico *Leica* (con el objetivo de 50 x) siendo el área de análisis aproximadamente de $1 \mu\text{m}^2$. El área irradiada de la muestra fue observada antes y después de la medida para comprobar que ésta no había sido degradada por la incidencia del láser sobre ella. El programa se diseñó eligiendo la potencia de láser adecuada (que depende del tipo de muestra sobre todo de la temperatura de tratamiento) haciendo 10 barridos entre 200 y 3200 cm^{-1} con un tiempo de exposición de 20 s. El equipo emplea como sistema de calibración silicio metálico que presenta una banda a 520 cm^{-1} .

El registro se realizó en un intervalo de temperaturas de entre 93 y 293 K en enfriamiento y en calentamiento. Los espectros que presentaban picos más definidos fueron los realizados a 93 K en calentamiento, por lo que fueron éstos los que se seleccionaron para la identificación de las distintas bandas.

La deconvolución de las bandas de los espectros Raman se realizó por ajuste a funciones lorentzianas para cada pico cuyas posiciones se identificaron con ayuda de la segunda derivada del espectro. Para ello se empleó el programa Origin 8.5.

Raman confocal

El equipo empleado fue un Raman confocal de la casa comercial WITec (Alemania) modelo alpha-300R. En este caso los espectros se realizaron con un láser de longitud de onda de excitación 532 nm y una fibra de 25 μm de diámetro sobre puntos y áreas de distintas dimensiones y tiempos de integración. Se empleó una potencia del láser incidente de 0.5 mW. La resolución óptica del microscopio confocal está limitada lateralmente a ~ 200 nm y verticalmente a 500 nm. La resolución de los espectros Raman del sistema es de 0.02 cm^{-1} . Los espectros adquiridos una vez finalizados los ensayos se analizaron y procesaron a través del programa WiTec Project 2.02 (Alemania).

2.2.12 Absorción de rayos X

La absorción de rayos X es una técnica que proporciona información específica sobre la geometría local y/o la estructura electrónica de un elemento. En esta memoria, la técnica de absorción de rayos X se ha empleado para el estudio del estado de oxidación del hierro y de cambios en su entorno cristalino así como para la detección de posibles fases de hierro segregadas.

Cuando una radiación de rayos X índice sobre un material, la radiación electromagnética transmitida a través de éste se reduce debido a distintos procesos como la dispersión, la fluorescencia o la absorción. En base a esto, un espectro de absorción de rayos X puede dividirse en 4 secciones (**figura 2.4**) de las que también puede extraerse distinta información: i) la región del prepico, a energía menor que la del borde de absorción, que está relacionada con los átomos en posiciones no centrosimétricas; ii) el borde de absorción, cuya energía corresponde con la energía de excitación del electrón, muy sensible a la estructura electrónica de los átomos; iii) la región cercana al borde de absorción (donde la técnica de absorción de rayos X recibe el nombre de XANES, del inglés *X-Ray absorption near edge structure*) que abarca desde unos 10 keV antes hasta unos 50 eV después de la energía correspondiente al borde de absorción estructural y donde pueden observarse picos estrechos e intensos dada la alta probabilidad de emisión de un fotoelectrón en esta zona;

y iv) la región conocida como EXAFS (del inglés *Extended X-Ray Absorption Fine Structures*) desde aproximadamente 50 eV después del borde de absorción y hasta unos 1000 eV pasado el borde, donde se observan suaves oscilaciones del coeficiente de absorción originadas por la dispersión del fotoelectrón por la interacción con sus átomos vecinos, que es la interacción dominante por la alta energía cinética de los fotoelectrones. La información obtenida en esta última zona del espectro puede ser utilizada para determinar distancias interatómicas, número de coordinación o identificar vecinos del átomo absorbente.

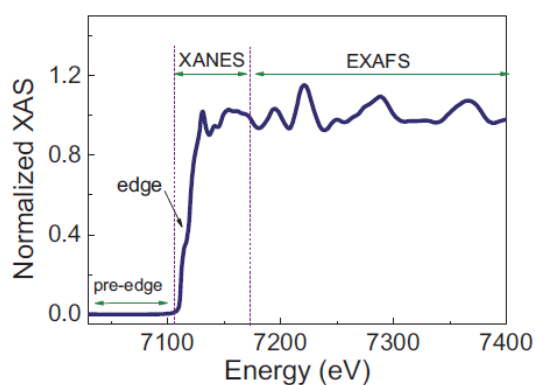


Figura 2.4 Espectro de absorción de una lámina de hierro metálico medido en el borde de absorción del Fe en modo de transmisión donde se indican las diferentes regiones del espectro.

Las medidas de absorción de rayos X que se presentan en este trabajo se realizaron en la línea española BM25 Spline en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en la configuración de fluorescencia a temperatura ambiente.

2.2.13 Medidas eléctricas

Medida de la conductividad d.c. a temperatura ambiente

Las propiedades eléctricas se determinaron sobre materiales sinterizados, mecanizados en forma de discos plano-paralelos. Para la medida de la conductividad eléctrica en corriente continua se utilizó un multímetro Keithley 2410 controlado por un ordenador. Para comprobar la

reproducibilidad de los resultados, en cada caso las medidas se realizaron repetidas veces sobre varias muestras obtenidas en condiciones análogas.

La preparación de las muestras para la realización de medidas eléctricas a temperatura ambiente se llevó a cabo según el siguiente protocolo: en primer lugar las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio por ambas caras y por los laterales, con el fin de eliminar defectos y capas superficiales y que pudieran influir en las propiedades eléctricas macroscópicas del material. Tras el desbastado, se depositaron electrodos en la superficie superior e inferior de las muestras con una pasta de plata coloidal manteniendo un anillo de guarda a fin de evitar fenómenos de conducción por la superficie de la muestra.

Espectroscopía de impedancia a alta temperatura

La espectroscopía de impedancia compleja es un potente método de caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y las interfases entre estos y sus electrodos. Físicamente, la impedancia se define como el cociente entre el voltaje aplicado a un circuito y la intensidad de corriente generada. Dado el desfase que existe entre estas dos magnitudes conviene expresar la impedancia como una cantidad compleja (Z^*) cuya parte real corresponde a la respuesta eléctrica de un elemento puramente resistivo y cuya parte imaginaria es la combinación de un elemento capacitivo y otro inductivo [14].

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = (1/G) + i(\omega C) \quad [5]$$

En este trabajo se empleó un voltaje de frecuencia alterna de baja intensidad a una frecuencia variable, midiéndose la amplitud y el desfase de la señal recogida en relación con la señal aplicada a esa frecuencia.

Para llevar a cabo estas medidas se utilizaron analizadores de impedancia modelo HP4192 y HP4294 controlados por un ordenador. Estos analizadores permiten un barrido de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz con una resolución experimental de 1 mHz. El voltaje de señal aplicado fue de 1 V. Las conexiones entre muestra e impedancímetro se realizaron con cables coaxiales, cortocircuitando sus conectores exteriores y conectándolos al

terminal de tierra del impedancímetro. El analizador de impedancia proporciona los valores del módulo de la capacidad, C , y conductancia, G , para la frecuencia y el campo aplicado. El tratamiento de los datos obtenidos se ha realizado usando los programas ZView y ZPlot.

El cálculo de la conductividad en corriente alterna se ha realizado mediante la representación de la impedancia en el plano complejo (es decir, Z'' Vs. Z' para cada valor de frecuencia) y el ajuste matemático de los datos obtenidos experimentalmente a un circuito equivalente [15].

Preparación de muestras sinterizadas para medidas eléctricas a alta temperatura

Para la medida de las propiedades eléctricas de los materiales de BiFeO_3 a alta temperatura las muestras se procesan desbastando y pintando los electrodos de forma similar al proceso llevado a cabo para las medidas eléctricas a temperatura ambiente. No obstante, en este caso los electrodos deben sinterizarse para poder ser tratados a alta temperatura sin dañar el horno empleado para las medidas eléctricas. Para ello debe tenerse en cuenta la posible descomposición del material y/o el cambio de la proporción de fases presentes en la superficie del mismo.

Por una parte, el uso de electrodos, necesario para llevar a cabo las medidas eléctricas, puede dar lugar a efectos no deseados de interacción con el material. Por ello se usaron electrodos de Ag-Pd, que son los menos reactivos con este material. Además, por otra parte, la aplicación de tratamientos térmicos a los materiales de BiFeO_3 (bien para la sinterización de los electrodos o bien durante las propias medidas eléctricas) puede dar lugar a un cambio en la proporción de fases presente en el material, de forma similar a lo observado durante el ataque térmico de las muestras de microscopía.

Para el estudio del efecto de los tratamientos térmicos habitualmente aplicados para llevar a cabo las medidas eléctricas, se sometió a una muestra de BiFeO_3 a los tratamientos propios de sinterización de los electrodos, medida de impedancia con temperatura y medida de la constante dieléctrica; analizando la superficie antes y después de cada uno de estos tratamientos. Como se observa en la **figura 2.5**, la superficie inicial, prácticamente libre de

fases secundarias según los difractogramas de rayos X (**figura 2.5.a**), descompone para dar lugar a una cantidad apreciable de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ tras un tratamiento térmico típico de sinterización de los electrodos (aunque, en este caso, realizado sin electrodos) a 750 °C durante 30 minutos con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min (**figura 2.5.b**). La aplicación de tratamientos térmicos adicionales típicos de las medidas de impedancia (740 °C/5min con calentamiento a 5 °C/min y enfriamiento a 20 °C/min) y de las medidas de constante dieléctrica con temperatura (740 °C/20min con calentamiento a 1 °C/min y enfriamiento a 20 °C/min) en esta misma muestra da lugar a la formación de una mayor cantidad de fases secundarias en la superficie (**figuras 2.5.c y 2.5.d**).

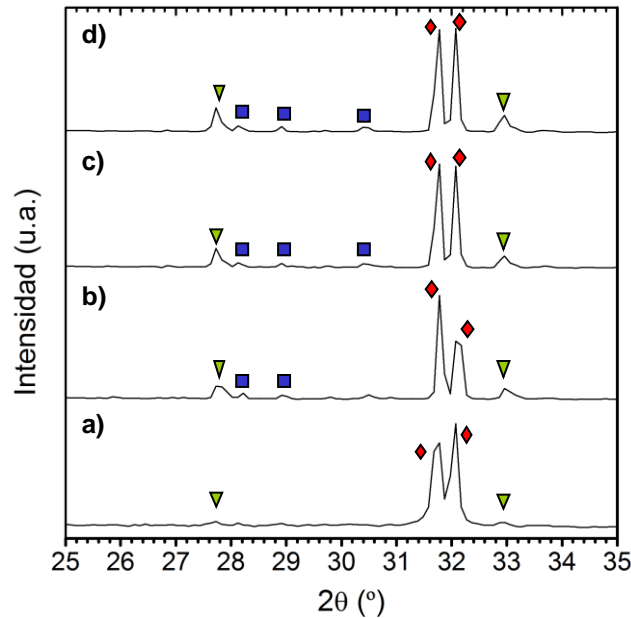


Figura 2.5 Difractogramas de rayos X normalizados en el rango de $2\theta = 25\text{--}35^\circ$ de la superficie desbastada de una muestra de BFox sinterizada a 800 °C/2 h (**a**) y de ésta misma superficie tras un tratamiento térmico típico de: sinterización de los electrodos (**b**), de la medida de impedancia con temperatura (**c**) y de la medida de la conductividad eléctrica (**d**). Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼), y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■).

No obstante, la descomposición de la fase BiFeO_3 al aplicar tratamientos térmicos adicionales está confinada únicamente en la superficie del material y al desbastar la parte superficial, los difractogramas de rayos X indican una situación similar a la inicial.

La naturaleza superficial de esta capa de descomposición puede visualizarse en los difractogramas de rayos X de una muestra de BiFeO_3 sometida a un tratamiento térmico similar al de sinterización de los electrodos (aunque en este caso, sin electrodos) realizados en ángulo de incidencia rasante variando el valor del ángulo fijo de 0.5 a 5° , de forma que cambia el espesor de la superficie de material analizado (**figura 2.6**) desde ~ 0.5 a $2 \mu\text{m}$. En dichos difractogramas puede observarse que a medida que aumenta el ángulo de incidencia rasante -es decir, a medida que aumenta la proporción del material analizado-, disminuye la proporción relativa de las fases secundarias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) con respecto a la fase principal.

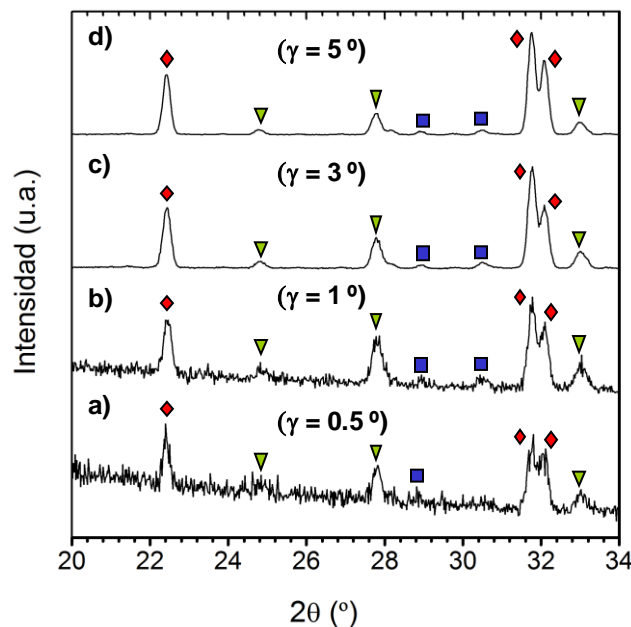


Figura 2.6 Difractogramas de rayos X normalizados en ángulo rasante variando el ángulo de incidencia rasante de 0.5 a 3° de la superficie de la superficie de una muestra de BFox sinterizada a $800^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ después de los tratamientos térmicos típicos de la sinterización de electrodos. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼), y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■).

Medida de la histéresis ferroeléctrica

Las propiedades ferroeléctricas se determinaron a partir de las medidas de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de los distintos materiales. Para la medida las muestras sinterizadas se desbastaron por ambas caras hasta un espesor de $\sim 500 \mu\text{m}$ y posteriormente se electrodaron aplicando pintura de plata en ambas caras de los discos.

El equipo instrumental utilizado fue un histeresímetro modelo RT6000HVS (Radiant Technologies) en la configuración de alto voltaje y con la aplicación de un campo eléctrico a partir de una corriente pulsada. El valor máximo del campo eléctrico aplicado fue de 4000 V.

2.2.14 Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas se realizaron sobre los materiales sinterizados en un magnetómetro comercial de interferencia cuántica SQUID (*superconducting quantum interference device*) de *Quantum Design* modelo MPMS [16]. Este equipo permite realizar medidas en un rango de temperaturas desde 1.7 a 400 K. La sensibilidad en momento magnético es del orden de 10^{-7} emu.

Medida de la magnetización en función del campo aplicado.

Las medidas de imanación frente al campo magnético aplicado (M vs- H) se han realizado a las temperaturas de 4 y 300 K bajo un campo magnético desde -50 kOe hasta +50 kOe. Con el fin de poder estudiar las características de las distintas contribuciones magnéticas, se ha procedido a restar la componente paramagnética o diamagnética del material y de esta forma obtener únicamente la parte ferromagnética del mismo. Para ello se ha determinado la susceptibilidad paramagnética usando la parte de la curva de imanación donde la componente ferromagnética está saturada, y se ha restado posteriormente esta contribución al ciclo original.

Medida de la magnetización en función de la temperatura

La evolución térmica de la imanación se ha medido bajo condiciones ZFC (*Zero Field Cool*) y FC (*Field Cool*) Las medidas bajo condiciones ZFC se realizaron enfriando la muestra hasta 5 K sin la aplicación de un campo magnético, sometiendo a continuación la muestra al campo deseado (500 Oe) y midiendo la variación de la imanación de la muestra al aumentar la temperatura hasta 300 K. Las medidas bajo condiciones FC se realizaron

aplicando un campo magnético de 500 Oe durante el enfriamiento de la muestra.

Medida de la magnetización a alta temperatura

Para la medida de la imanación en función de la temperatura en el rango de 300 a 700 K y para la medida de imanación frente al campo magnético aplicado a alta temperatura (M vs. H) se introdujo un horno de *Quantum Design* en el magnetómetro tipo SQUID. Los materiales molturados se introdujeron en un capilar de cuarzo pendiendo del convencional *high-temperature stick* mediante un hilo de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.3 Referencias bibliográficas:

1. LU, J. et al., Phase equilibrium of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pseudo-binary system and growth of BiFeO_3 single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2011. **318**(1): p. 936-941.
2. BURRIEL-MARTÍ, F. et al., *Química analítica cualitativa*. 18 ed, ed. Paraninfo2008, Madrid.
3. MAKOVEC, D.; KOLAR, D.; TRONTELJ, M., Sintering and microstructural development of metal oxide varistor ceramics. *Materials Research Bulletin*, 1993. **28**(8): p. 803-811.
4. PEITEADO, M.; CABALLERO, A.C.; MAKOVEC, D., Diffusion and reactivity of ZnO-MnOx system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. **180**(9): p. 2459-2464.
5. PEITEADO, M. et al., Influence of crystal structure on the CoII diffusion behavior in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. **181**(9): p. 2456-2461.
6. MATHOT, V., *Calorimetry and thermal Analysis of polymers*, ed. H. Publishers1994, New York.
7. JENKINS, R.; SNYDER, R., *Introduction to X-ray powder diffractometry*, J.W. Sons, Editor 1996: New York.
8. PEITEADO, M., *Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$* , in *Química Inorgánica2004*, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
9. BARTRAM, S.F., *Handbook of X-rays*, ed. McGraw-Hill1967, New York.
10. LEBAIL, A., Whole powder pattern decomposition methods and applications - A retrospection. *Powder Diffraction*, 2005. **20** p. 316-326.
11. ROISNEL, T.R.-C., J., Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*, 1993. **192**(55).
12. VALANT, M.; AXELSSON, A.K.; ALFORD, N., Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 . *Chemistry of Materials*, 2007. **19**: p. 5431-5436.
13. LAGAREC, K.; RANCOURT, D.G., *Recoil: Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*, 1998.
14. ALBELLA, J.M.; MARTÍNEZ, J.M., *Física de dieléctricos*, ed. M. S.A.1984, Barcelona.

15. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* 2005: Wiley-Interscience.
16. *Manual de usuario Quantum Design MPS*, ed. Q.D. Inc 2005.

CAPÍTULO 3

Síntesis de BiFeO₃

3.1 Introducción

En los últimos años la síntesis de materiales multiferroicos de BiFeO₃ ha sido muy estudiada debido a la potencialidad de las posibles aplicaciones prácticas de estos materiales. El número de trabajos publicados en la última década sobre la síntesis o preparación de materiales de BiFeO₃ asciende a más de 300 según Scopus situando a este material como el multiferroico más estudiado hasta la fecha.

Sin embargo, a pesar de los numerosos estudios, las dificultades descritas en los años 60 por Acenbach et al. ^[1] respecto a la obtención de una fase BiFeO₃ pura continúan sin entenderse hoy en día y siguen siendo objeto

de una gran controversia en la bibliografía: aunque según los diagramas de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ propuestos hasta la fecha [2-7] la fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$ es termodinámicamente estable entre aproximadamente los 600 y 825°C, los intentos de preparación habitualmente resultan en una fase BiFeO_3 que contiene subproductos de dos fases secundarias -una rica en hierro de tipo mullita y otra rica en bismuto de estructura tipo silenita [1, 5, 8, 9] - a veces de difícil detección mediante difracción de rayos X [8]. El porqué de la persistencia de estas fases parásitas sigue sin entenderse por completo, por lo que en muchos casos resulta difícil evitar -o minimizar- su presencia de cara a obtener materiales con propiedades adecuadas desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas. Mientras algunos autores afirman que no es posible obtener una fase pura por mezcla de óxidos [5] otros aseguran que sí es posible, aunque entre estos últimos tampoco existe un acuerdo generalizado sobre cómo evitar la aparición de subproductos. Por ejemplo, Wang et. al [10] afirman que la obtención de una fase pura a partir de los óxidos es posible en presencia de una fase líquida por tratamientos térmicos rápidos a temperaturas en torno a los 880 °C (es decir, superiores al punto de fusión del Bi_2O_3) mientras que Hamount et al. [2] consideran que para la obtención de una fase pura son necesarios varios tratamientos prolongados a temperaturas en torno a los 820 °C que consigan completar la reacción de formación de la fase BiFeO_3 . No obstante, la mayoría de los trabajos en los que se afirma la obtención de una fase pura carecen de una caracterización adecuada para la detección de pequeñas proporciones de fases secundarias [8] (ver apartado **1.3.1, síntesis de BiFeO_3 por el método de mezcla de óxidos**). La síntesis de BiFeO_3 mediante otros métodos alternativos parece más factible, aunque de nuevo muchos de los trabajos publicados en la bibliografía de nuevo son contradictorios (ver apartado **1.3.2 síntesis de BiFeO_3 por coprecipitación y 1.3.3 otros métodos de síntesis**)

Por otra parte, como describen Valant et. al. [8] en una publicación de 2007, la presencia de tres fases en el equilibrio no es compatible con un sistema binario según la regla de las fases de Gibbs. Según estos autores, las fases secundarias están estabilizadas por presencia de impurezas a niveles de trazas (~ 0.0001 %) de forma que sólo partiendo de reactivos ultrapuros y evitando cualquier tipo de contaminación durante la síntesis y el procesamiento sería posible la obtención de una fase BiFeO_3 pura. Un año

después Carvalho et al. ^[11] atribuyen la presencia de fases secundarias a la descomposición durante el enfriamiento de la fase BiFeO₃ formada -que describen como termodinámicamente metaestable a temperaturas en torno a los 600 °C-. Más tarde, Selbach et al. ^[9] proponen que la presencia de fases secundarias es debida a un cierto grado de estabilidad a temperaturas comprendidas entre los 447 y 767 °C, siendo necesario un calentamiento rápido hasta dichas temperaturas que evite la formación inicial de las fases secundarias y un enfriamiento rápido que evite la descomposición de la fase BiFeO₃ formada (ver apartado **1.2.5, estabilidad/metaestabilidad del BiFeO₃**).

En vista de las controversias respecto a la posibilidad de obtener una fase BiFeO₃ pura se procede a realizar un estudio sistemático y detallado de la síntesis del BiFeO₃ por el método de mezcla de óxidos aplicable a otros métodos de síntesis. En este sentido, en primer lugar se estudiará la evolución del sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ con la temperatura con el fin de determinar el intervalo de temperaturas en que tiene lugar la síntesis de la fase BiFeO₃. Después se procederá al estudio de los motivos de la presencia de las fases secundarias Bi₂₅FeO₃₉ y Bi₂Fe₄O₉ durante la síntesis del BiFeO₃ con el fin de intentar determinar si es o no posible la obtención de una fase BiFeO₃ pura y si ésta es o no termodinámicamente estable. Además se estudiará el mecanismo de reacción en estado sólido empleando el método de los pares de difusión ^[12-14]. Por último, se intentará proceder a la síntesis de una fase BiFeO₃ pura mediante dos métodos alternativos de síntesis: síntesis vía química por coprecipitación y por activación mecanoquímica.

3.2 Síntesis de BiFeO₃ vía mezcla de óxidos

3.2.1 Evolución del sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ con la temperatura.

El método de síntesis por mezcla de óxidos es el método de síntesis clásicamente utilizado para la obtención de óxidos cerámicos y, a pesar de su simplicidad, resulta efectivo en muchos casos. Por ejemplo, la mayoría de los superconductores de alta temperatura crítica pueden prepararse por métodos de síntesis en estado sólido a partir de mezcla de óxidos ^[15]. Para que tengan lugar las reacciones de formación de los productos finales (que pueden ocurrir

estrictamente en estado sólido o bien en presencia de una fase líquida o gaseosa) suelen requerirse tratamientos térmicos prolongados a temperaturas elevadas [15]. Por tanto, para la comprensión de la síntesis de BiFeO_3 por mezcla de óxidos, en primer lugar se abordó el estudio de la evolución con la temperatura de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en cantidades estequiométricas. En este sentido y con objeto de dilucidar la temperatura de formación de la fase BiFeO_3 , se realizaron ensayos térmicos sobre mezclas equimolares de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 .

En la **figura 3.1** se muestran los resultados del análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATD-TG) de dicha mezcla. Entre temperatura ambiente y los 500 °C, la curva correspondiente al análisis termogravimétrico muestra pequeñas pérdidas de masa, del orden del 0.5% del peso total de la mezcla, que se corresponden con la eliminación de los restos etanol y agua de lavado así como del dispersante orgánico añadido para la correcta homogeneización de los óxidos durante la molienda. En este intervalo de temperaturas, la curva correspondiente al análisis termodiferencial (ATD) presenta un pico exotérmico ancho en torno a 233 °C asociado con la combustión del aditivo orgánico.

Entre los 500 y 700°C la curva del ATD se mantiene prácticamente constante sólo con pequeñas variaciones a nivel del ruido, pero entre los 700 y 800 °C se aprecia un pico exotérmico ancho que podría estar asociado a la reacción de formación de distintas fases. La forma y extensión de este pico apunta a procesos de difusión. Para comprobar la evolución del sistema hasta estas temperaturas se analizó por difracción de rayos X (DRX) una muestra tratada térmicamente a 700 °C en condiciones similares a las empleadas en el ATD (calentamiento a 10 °C/min hasta 700°C y enfriamiento brusco por *quenching* en aire). Los difractogramas de rayos X (**figura 3.2**) indicaron que a esta temperatura, la fase BiFeO_3 con estructura tipo perovskita (identificada con el patrón de difracción ICDD nº 01-071-2494) está prácticamente formada, aunque también se observa una pequeña proporción de la fase rica en bismuto de tipo silenita (ICDD nº 00-046-0416).

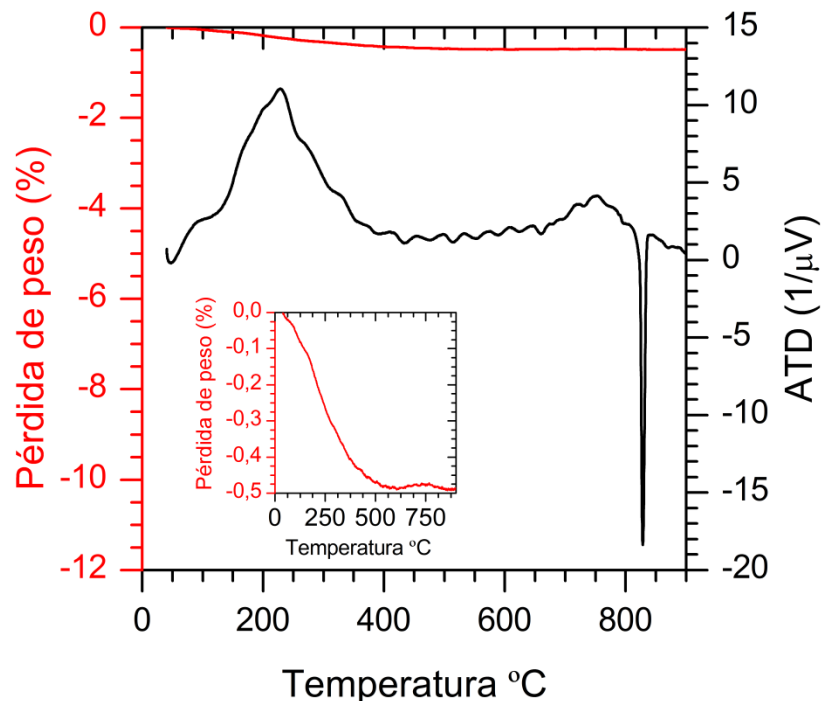


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico-termodiferencial de la mezcla de óxidos Bi_2O_3 y Fe_2O_3 realizado a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La gráfica insertada muestra la ampliación de las pérdidas de peso.

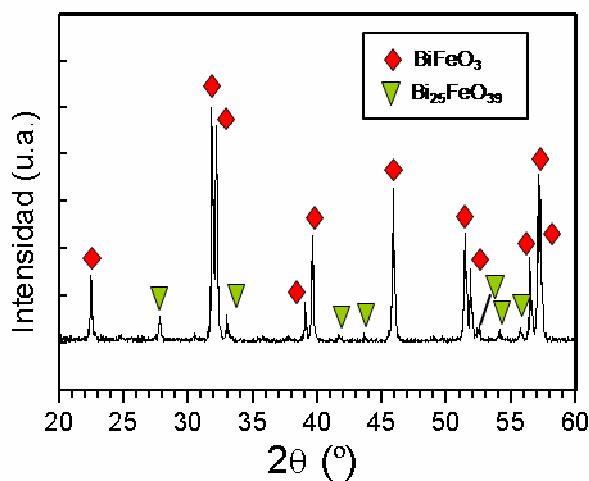


Figura 3.2. Difractograma de rayos X de una muestra de la mezcla de óxidos tratada térmicamente a 700°C en condiciones análogas a las de la realización del ATD-TG.

Continuando con la evolución de la curva del ATD de la mezcla de óxidos (**figura 3.1**) a 826 °C se observa un pico endotérmico agudo muy definido. A esta temperatura ya ha tenido lugar la formación de la fase α - BiFeO_3 por lo que este pico endotérmico puede asociarse con la

transformación polimórfica de fase $\alpha \rightarrow \beta$ del BiFeO_3 , es decir, la transformación de una estructura ferroeléctrica a una estructura paraeléctrica, establecida en la bibliografía a una temperatura de 825 °C [6].

Para la identificación de las temperaturas de formación y descomposición de la fase BiFeO_3 se realizaron tratamientos térmicos de la mezcla de óxidos a distintas temperaturas entre los 600 y 1000 °C, durante un tiempo constante de 2 horas y con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min. Como se observa en los difractogramas de la **figura 3.3**, a temperaturas relativamente bajas de 600°C, aunque la fase mayoritaria es la fase rica en bismuto $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{19.5}$ (también expresada habitualmente como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [6]) de estructura tipo silenita (ICDD n° 01-077-0865) ya comienza a formarse la fase BiFeO_3 (ICDD n° 01-071-2494). A esta temperatura también se observan picos de poca intensidad correspondientes a las fases Bi_2O_3 (ICDD n° 01-071-0465) y Fe_2O_3 (ICDD n° 01-079-0007) sin reaccionar.

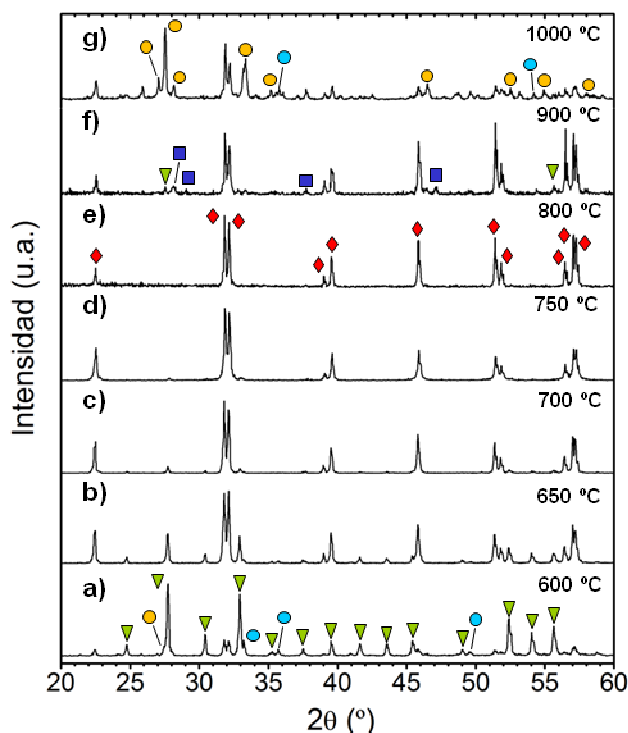


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X normalizados de las muestras de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinadas a distintas temperaturas entre 600 y 1000 °C. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: Fe_2O_3 (●), Bi_2O_3 (○), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼), BiFeO_3 (◆) y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■).

Tª (°C)	t (min)	% Bi ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% BiFeO ₃	% silenita	% Bi ₂ Fe ₄ O ₉
600	120	9	12	15	64	0
650	120	0	1	70	29	0
700	120	0	0	91	9	0
750	120	0	0	97	3	0
800	120	0	0	100	0	0
900	120	0	0	49	37	14
1000	120	46	18	36	0	0

Tabla 3.1. Proporción aproximada de fases (en peso) calculada a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción de los difractogramas de rayos X de la **figura 3.3**.

El aumento de la temperatura del tratamiento térmico da lugar a una mayor proporción de la fase BiFeO₃ a expensas de la fase tipo silenita y los restos de Fe₂O₃ obteniéndose una fase BiFeO₃ prácticamente pura en la calcinación a 750°C (**figura 3.3.d**). Sin embargo, en las muestras calcinadas a esta temperatura aún quedan trazas de la fase rica en bismuto de tipo silenita, tal y como indica la pequeña señal observada en el difractograma a $2\theta = 27^\circ$, correspondiente con el pico de difracción más intenso de esta fase. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido de esta muestra (**figura 3.4**) muestran partículas más o menos esféricas de un tamaño de $\sim 1 \mu\text{m}$. Pero además, en las micrografías también puede apreciarse algunas partículas con morfología laminar (señaladas con flechas en la **figura 3.4.a**) que podrían corresponderse con la fase rica en bismuto detectada en los difractogramas.

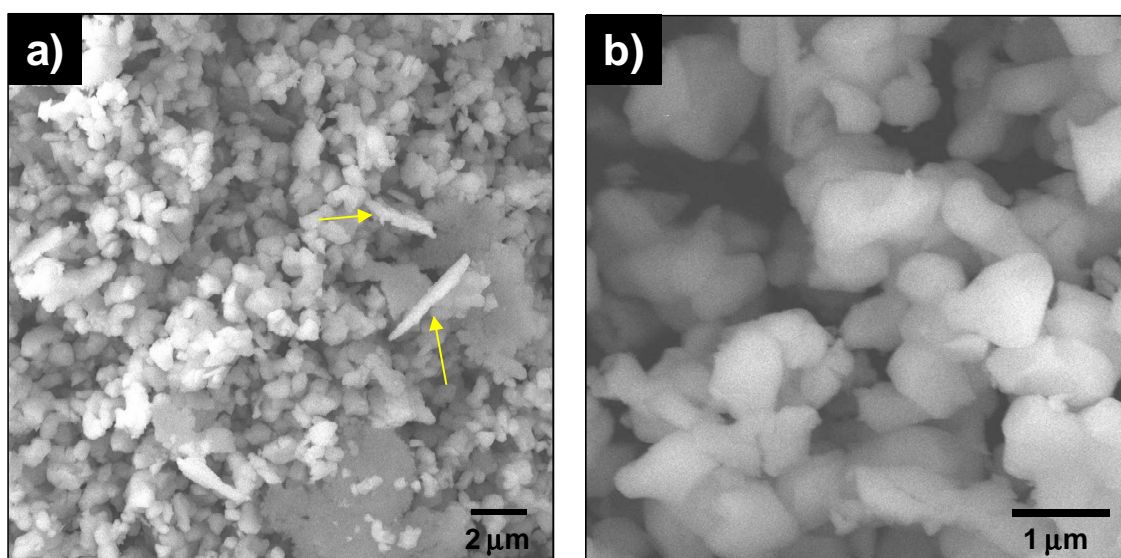


Figura 3.4 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión del polvo obtenido por calcinación de la mezcla de óxidos a 750 °C durante 2 horas

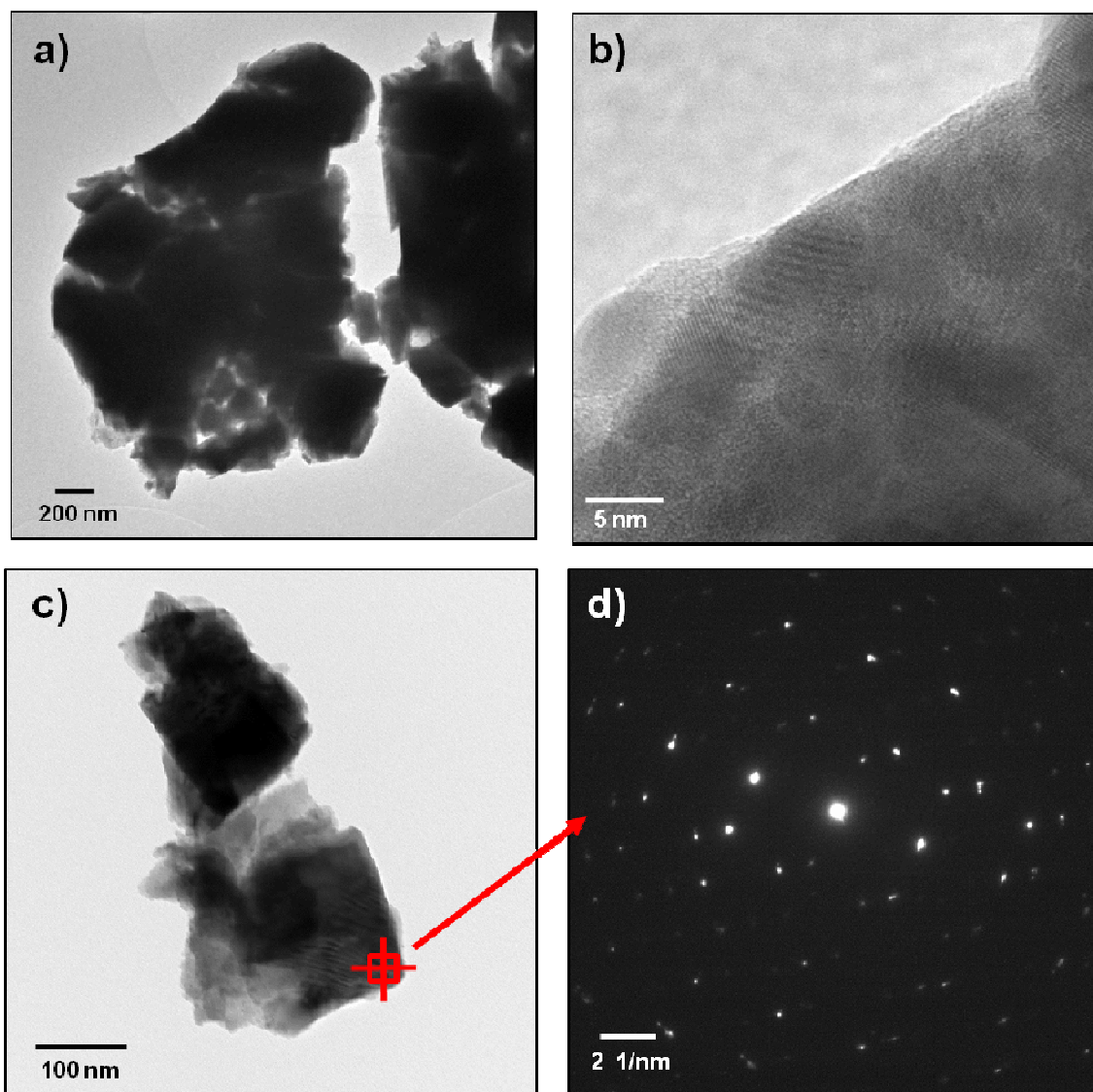


Figura 3.5 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión del polvo obtenido por calcinación de la mezcla de óxidos a 750 °C durante 2 horas donde se partículas de la fase BiFeO_3 de distintos tamaños (a), la estructura nanocristalina de algunas de estas partículas de BiFeO_3 (b) y un cristal de forma rectangular (c) cuyo patrón de difracción indicó que se trataba de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (d).

En el difractograma de la muestra calcinada en estas condiciones no se observa ninguna fase rica en hierro, de esperar conforme a la composición estequiométrica del sistema, pero un análisis detallado mediante microscopía electrónica de transmisión, permitió observar pequeños cristales cuyo patrón de difracción muestra una distancia interplanar de 3.1 Å, que se corresponde con el plano (121) de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ de estructura tipo mullita (**figura 3.5**). La no detección de esta fase mediante difracción de rayos X se explica fácilmente por el hecho de que la elevada difracción de los átomos de bismuto

enmascara la señal de las fases ricas en hierro, en comparación mucho más ligeras [8], tal y como se discutió en el **capítulo 1**.

En las muestras tratadas a 800 °C, la difracción de rayos X no muestra la presencia de ninguna fase secundaria. Sin embargo, en este caso, la microscopía electrónica de barrido permitió observar restos de fase líquida entre las partículas de BiFeO_3 (**figura 3.6**).

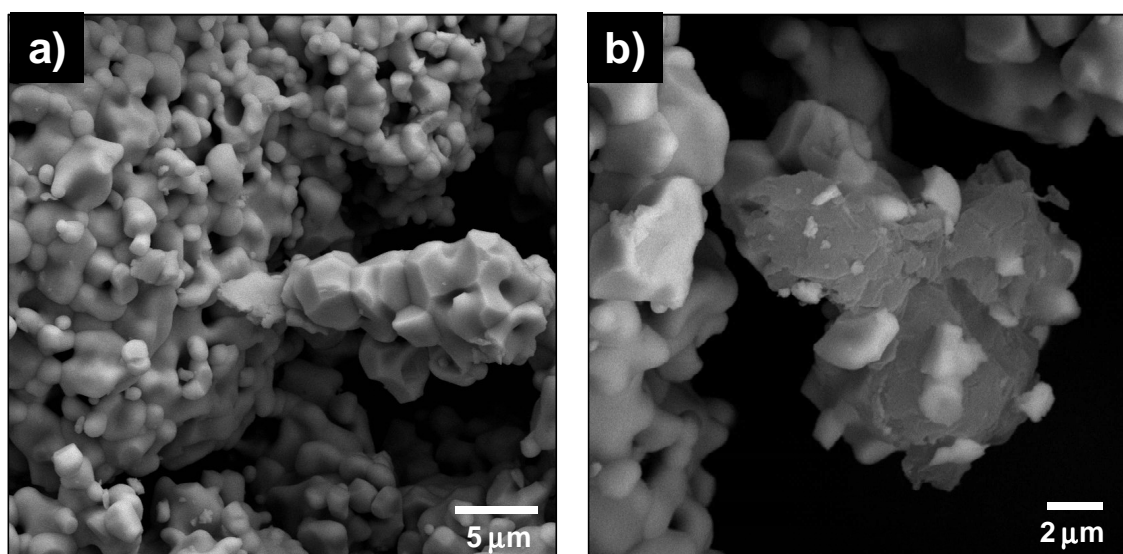


Figura 3.6 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión del polvo obtenido por calcinación de la mezcla de óxidos a 750 °C durante 2 horas

Un aumento aún mayor de la temperatura da lugar a la aparición de trazas de la fase secundaria rica en hierro de estructura tipo mullita, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ICDD n° 00-025-0090), como se observa en el difractograma de la muestra tratada a 900 °C. La presencia de esta fase, no observada a menores temperaturas, parece indicar la descomposición de la fase BiFeO_3 . En este caso no se observa la presencia de los picos de difracción de ninguna fase rica en bismuto -como cabría esperar debido a la estequiometría de la composición- lo que puede deberse bien a la volatilización de Bi_2O_3 o bien a que esta fase presente una estructura vítrea. Tras un tratamiento térmico a temperatura de 1000 °C, temperatura superior a la temperatura de descomposición peritética de la fase BiFeO_3 de alta temperatura [6], la muestra funde y el sistema descompone para dar lugar a los óxidos de partida Bi_2O_3 y Fe_2O_3 (**figura 3.3.g**) de acuerdo con los diagramas de fase (**figura 1.4**).

Los resultados de estos tratamientos térmicos muestran que la fase BiFeO_3 puede ser sintetizada (pura o prácticamente pura) entre los 700 y 800 °C.

Para las muestras obtenidas por calcinación a 750 y a 800 °C durante dos horas se calcularon los parámetros de red de la fase BiFeO_3 por ajuste de los perfiles de difracción mediante el método de LeBail. Los resultados obtenidos (**tabla 3.2**) muestran que la celda unidad se expande con el aumento de la temperatura de calcinación, lo que probablemente esté relacionado con cambios en la concentración de defectos intrínsecos (por ejemplo, la generación de vacantes aniónicas o catiónicas)

Composición	Síntesis	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
BiFeO_3	Mezcla óxidos (750°C)	5.5771(4)	13.866(2)	373.52(7)	33.8	10.9	5.92	3.36
BiFeO_3	Mezcla óxidos (800°C)	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02

Tabla 3.2 Valores de parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los ajustes.

No obstante, los ensayos isotérmicos realizados hasta ahora resultan en muestras con subproductos de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, lo que en parte era de esperar en vista de las dificultades publicadas en la bibliografía respecto a la obtención de una fase BiFeO_3 pura. En el siguiente apartado nos centraremos en dicho intervalo de temperaturas (700-800 °C) para el estudio de la posibilidad de obtener una fase BiFeO_3 pura así como la comprensión de los motivos por los que resulta tan difícil evitar la presencia de fases secundarias.

3.2.2 Origen de la presencia de fases secundarias.

Dada la presente controversia en la bibliografía respecto a la posibilidad de obtener una fase BiFeO_3 pura, se procedió a la realización de distintos ensayos que contribuyeran a explicar el por qué de la presencia de estos subproductos.

3.2.2.1 Efecto del tiempo de reacción

Para el estudio de la cinética de la reacción se realizaron tratamientos térmicos en los que se varió el tiempo de calcinación entre 1 minuto y 20 horas a temperatura constante de 750 °C. Tras estos tratamientos las muestras se extrajeron del horno para un enfriamiento brusco bien en aire o en N_2 líquido (- 196 °C). Los calentamientos se realizaron a una velocidad de 3°C/min desde temperatura ambiente, excepto para la muestra calcinada durante 15 min que se introdujo en el horno previamente calentado a 750 °C para conseguir el calentamiento rápido da la misma. La caracterización mediante difracción de rayos X de estas muestras (**figura 3.7**) indica que la cinética de la formación de la fase BiFeO_3 es considerablemente rápida a esta temperatura, obteniéndose en tratamientos térmicos de tan sólo 1 minuto la fase BiFeO_3 como mayoritaria acompañada de aproximadamente un 30 % en peso de la fase de tipo silenita o, en tratamientos térmicos de 15 minutos, un 90 % de la fase BiFeO_3 acompañada de sólo un 10 % de la fase tipo silenita.

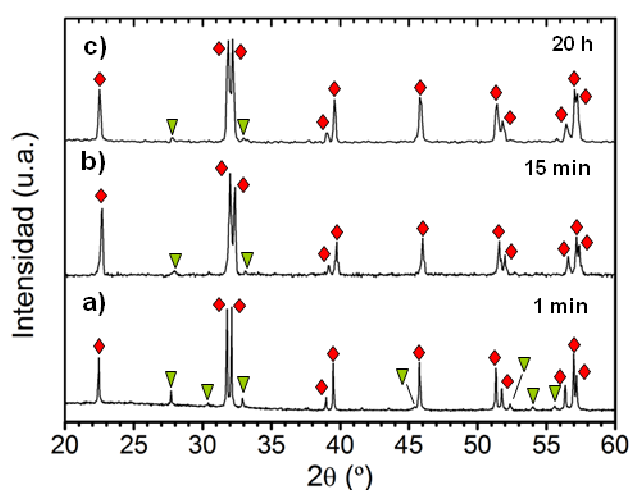


Figura 3.7 Difractogramas de Rayos X de muestras tratadas a 750 °C durante: **a)** 1 minuto con calentamiento a 3 °C/min y enfriada por quenching en aire, **b)** 15 minutos con calentamiento rápido en un horno precalentado y enfriamiento por quenching en aire o **c)** 20 horas con calentamiento a 3°C/min y enfriamiento por quenching en N_2 líquido. BiFeO_3 (♦) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼)

t (min)	% Bi ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% BiFeO ₃	% silenita	% Bi ₂ Fe ₄ O ₉
1	0	0	72	28	0
15	0	0	89	11	0
1200	0	0	90	10	0

Tabla 3.2 Proporción aproximada de fases (en peso) calculada a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción de los difractogramas de Rayos X de la **figura 3.7**.

Sin embargo, a partir de los 15 minutos, el aumento del tiempo del tratamiento térmico a 750 °C no da lugar a la obtención de una mayor proporción de la fase BiFeO₃ como puede observarse en el difractograma de la muestra tratada durante 20 horas mostrado en la **figura 3.7** en el que, de nuevo, se observa una fase BiFeO₃ mayoritaria acompañada de un 10 % de la fase tipo silenita. Los resultados obtenidos indican que la reacción de formación de BiFeO₃, a pesar de tener una cinética muy rápida, sigue un comportamiento asintótico y parece bloquearse impidiendo la obtención de una fase pura a la temperatura de 750 °C.

Aunque los difractogramas de la muestra calcinada durante 20 horas sólo muestran la presencia de la fase secundaria de tipo silenita, la microscopía electrónica de barrido también permite observar una cantidad apreciable de la fase Bi₂Fe₄O₉ de estructura tipo mullita. En las micrografías correspondientes a esta muestra (**figura 3.8**) se observa una matriz de granos de gran tamaño (en torno a 6 µm) que, según los análisis de EDS realizados, se corresponde con la fase BiFeO₃, identificada como mayoritaria mediante la difracción de rayos X. La fase tipo mullita, se observa como granos de aspecto rectangular muy facetados y con una tonalidad más oscura (ver **figura 3.8.b**). La fase secundaria Bi₂₅FeO₃₉ identificada mediante DRX, se observó en forma de granos de morfología irregular y tonalidad más clara y brillante, conforme a su alto contenido en bismuto. La morfología irregular y redondeada de los granos de esta fase rica en bismuto parece indicar que se trata de una fase líquida a la temperatura del tratamiento térmico (750°C) [5].

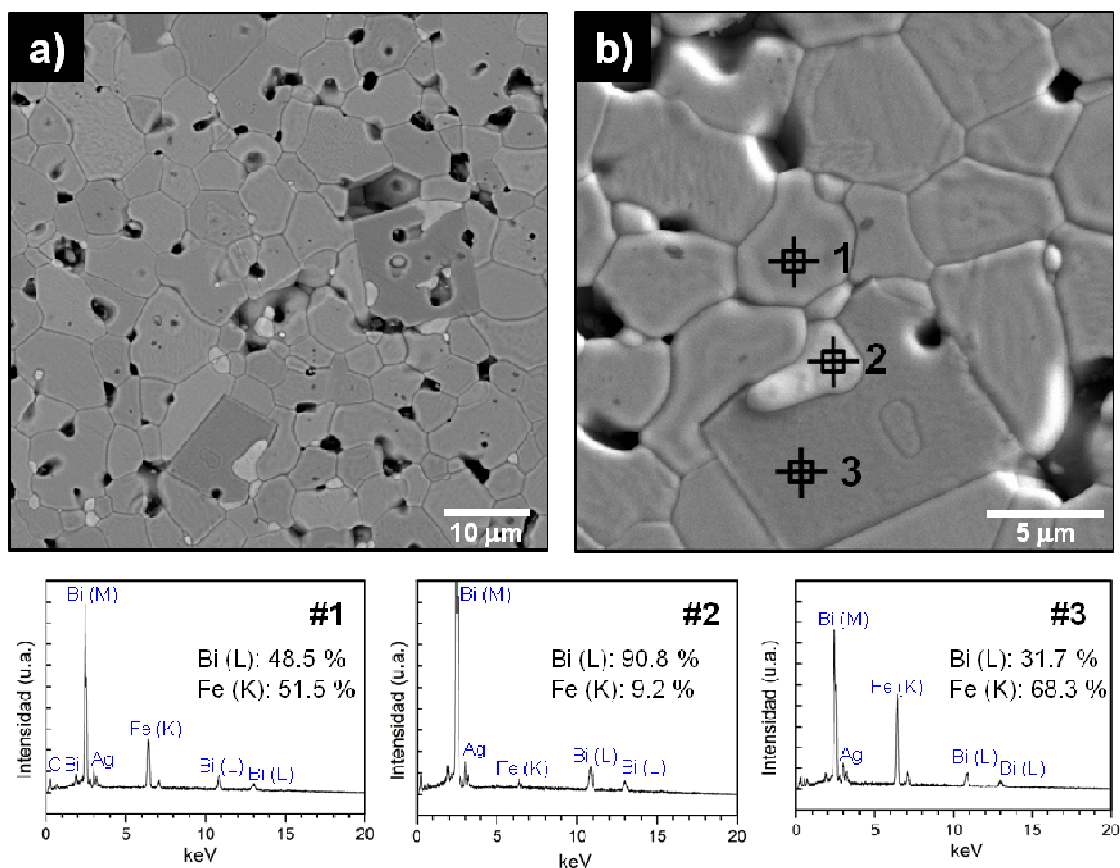


Figura 3.7 Micrografías de y FESEM sobre la superficie pulida y atacada térmicamente de la muestra obtenida por tratamiento térmico a 750°C durante 20 horas y enfriada por quenching en N_2 líquido. En la parte inferior de la figura se muestran los resultados de los análisis EDS realizados en los puntos indicados en (b).

Para conseguir una mayor activación del sistema se ensayaron tratamientos térmicos durante tiempos prolongados a una temperatura más elevada, esto es de 800°C. La **figura 3.8** muestra los resultados de la caracterización mediante DRX (a) y FESEM (b) de los polvos calcinados a 800°C durante 48 horas. Mientras que la difracción de rayos X muestra una fase BiFeO_3 pura donde todos los picos de difracción corresponden a la fase α - BiFeO_3 , la microscopía electrónica de barrido permite distinguir claramente dos fases. La fase mayoritaria consiste en granos de gran tamaño (entre 3 y 10 μm, aproximadamente) correspondiente con la fase BiFeO_3 . La fase minoritaria, consistente en partículas irregulares de una tonalidad brillante con tamaño variable entre las centenas de nanómetros, fue identificada con restos de la fase líquida conforme a su composición rica en bismuto detectada mediante EDS.

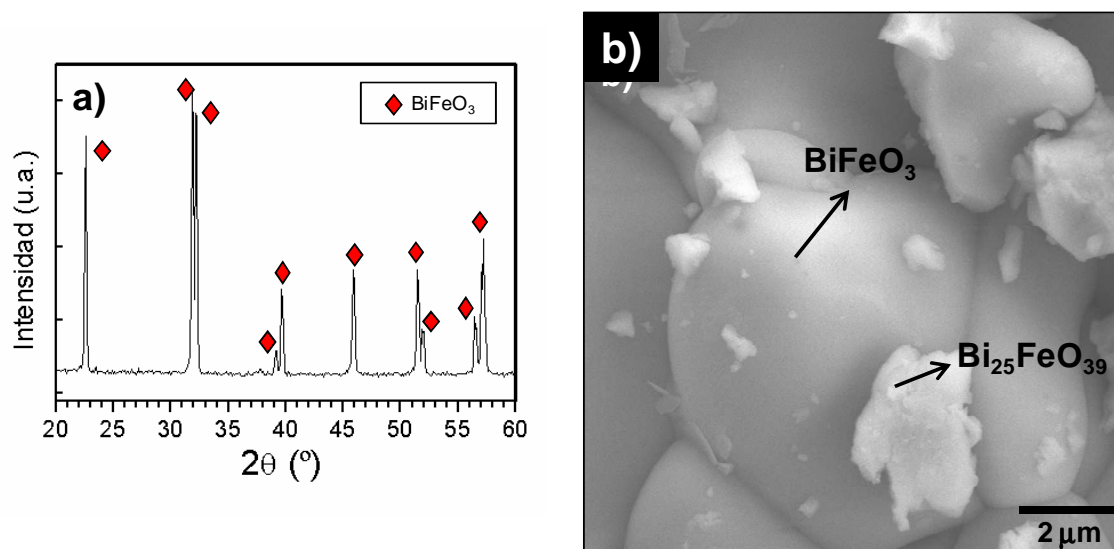


Figura 3.8 XRD (a) y micrografía de FESEM (b) de la muestra calcinada a 800 °C durante 48h. BiFeO_3 (♦)

Por tanto, los resultados de estos tratamientos durante tiempos prolongados a temperaturas entre los 750 y 800 °C -que de nuevo muestran una pequeña proporción de fases secundarias- indican que la presencia de estos subproductos no parece ser consecuencia de una reacción incompleta. A partir de los 15 minutos, la reacción no evoluciona y el sistema se mantiene en una situación en la que la fase BiFeO_3 coexiste con pequeñas cantidades de las fases secundarias observando la misma situación hasta tratamientos térmicos durante tiempos anormalmente largos.

3.2.2.2 ¿Descomposición de la fase BiFeO_3 durante el enfriamiento?

Para el estudio de la posibilidad de descomposición de la fase BiFeO_3 durante el enfriamiento tal y como plantean algunos autores [9, 11], se realizaron distintos tratamientos térmicos variando las velocidades de enfriamiento. En la **figura 3.10** se comparan los difractogramas de rayos X de dos muestras tratadas a 750°C durante 20 horas, pero enfriadas a distintas velocidades: una de ellas enfriada bruscamente por quenching en N_2 líquido (a) y otra enfriada rápidamente sólo hasta 500 °C, temperatura a la que se mantuvo durante un tiempo de 48 horas (b). La temperatura de parada durante el enfriamiento se escogió por ser una temperatura a la que no habrá presencia de fase líquida que pudiera influir en la evolución de la reacción y

una temperatura donde según los diagramas de equilibrio de fases [2-4] la fase BiFeO_3 sería termodinámicamente estable.

Así, si la fase BiFeO_3 es inestable en torno a los 500 °C, este último tratamiento térmico debe dar lugar a un aumento considerable de la proporción de fases secundarias.

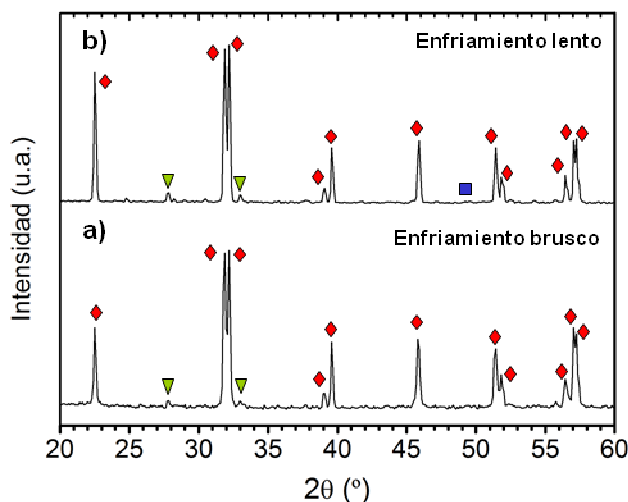


Figura 3.10 Difractogramas de rayos X normalizados de muestras tratadas a 750°C durante 20 h y enfriadas (a) por quenching en N_2 líquido o (b) por enfriamiento rápido a 20°C/min hasta 500°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 48 horas. BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼) y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■).

Estos difractogramas muestran la presencia de una pequeña cantidad de la fase rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ tras la permanencia durante un tiempo prolongado a 500°C no detectable en la muestra enfriada por *quenching* en N_2 líquido, -aunque también detectada mediante FESEM (**figura 3.8**)- que indican un ligero aumento de la proporción de fases secundarias. Esto podría considerarse como un indicio de una pequeña proporción de descomposición de la fase BiFeO_3 formada. Sin embargo, teniendo en cuenta el elevado tiempo de permanencia a 500°C para esta muestra (48 horas), la descomposición de la fase BiFeO_3 durante un enfriamiento a las velocidades habitualmente empleadas durante el procesamiento (de 3 a 10 °C/min) será prácticamente inapreciable -y más aún en muestras enfriadas bruscamente, como las estudiadas en el anterior apartado- por lo que no explica la presencia de las fases secundarias observadas.

3.2.2.3 ¿Estado de equilibrio termodinámico?

Como se comentó anteriormente, la obtención de subproductos de las dos fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en los tratamientos térmicos realizados a 750 y 800 °C no se corresponde con lo esperado según los diagramas de fase del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2-4, 6, 7], que establecen la fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$ como la termodinámicamente estable en el intervalo de temperaturas de 600 a 825 °C (**figura 1.4**). Selbach et al. [9], contrarios a estos diagramas, proponen que la fase BiFeO_3 es termodinámicamente metaestable entre los 447 y 767 °C afirmando que es posible obtener una fase BiFeO_3 pura a temperaturas ligeramente superiores a los 767 °C mediante un calentamiento rápido que evite la formación inicial de las fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y un enfriamiento rápido que evite la descomposición de la fase BiFeO_3 formada. En este sentido se realizó un ensayo por el método de *fast-firing*, introduciendo la muestra en un horno precalentado a temperatura de 775 °C, manteniéndola a esta temperatura durante un tiempo prolongado, 48 horas, y enfriándola mediante *quenching* en N_2 líquido.

Sin embargo, a diferencia de lo propuesto por Selbach et al. [9], en el difractograma de Rayos X de la muestra tratada en estas condiciones puede observarse la presencia de una pequeña cantidad de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, en concreto un 7 y un 8% en peso respectivamente (**figura 3.11**).

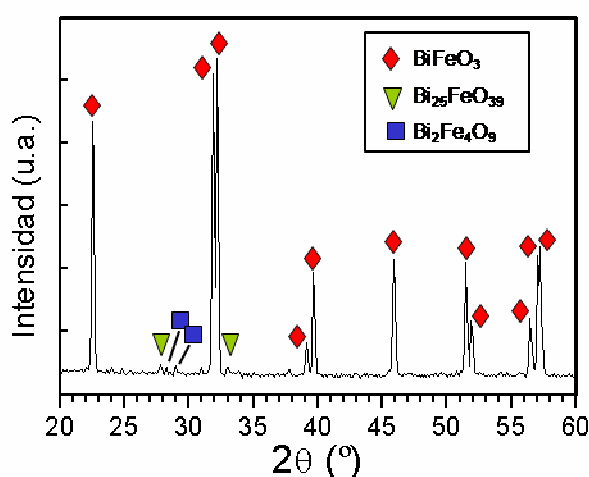


Figura 3.10 Difractogramas de Rayos X de muestras tratadas a 775 °C durante 48 horas. BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼) y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■).

Los resultados obtenidos hasta ahora parecen indicar que la fase BiFeO₃ es metaestable o bien que durante la síntesis tiene lugar un bloqueo cinético que impide al sistema alcanzar un estado de equilibrio.

Para el estudio de esta última posibilidad, se realizaron múltiples tratamientos térmicos consecutivos a temperatura de 700 °C durante tiempos de 30 minutos realizando tratamientos de molienda tras cada uno de ellos con el fin conseguir la reactivación del sistema. A la temperatura de 700 °C aseguramos que el sistema se encuentra en estado sólido [2-8], evitando la aparición de fases líquidas que pudieran dar lugar a situaciones de no equilibrio durante el enfriamiento [15]. Como se observa en los difractogramas de la **figura 3.12**, tras el primer tratamiento térmico aún se observa una cantidad apreciable de la fase de tipo silenita Bi₂₅FeO₃₉. La proporción de esta fase disminuye significativamente al realizar el segundo tratamiento térmico, aunque no desaparece por completo. Esto indica que la reacción no estaba completa tras el primer tratamiento en estas condiciones (700 °C / 30 min) y

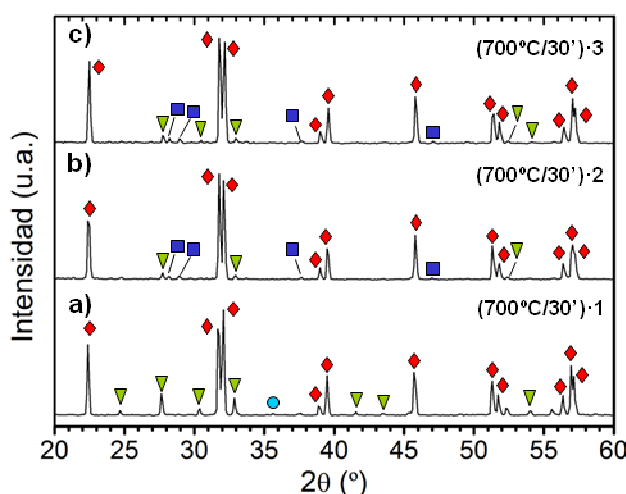


Figura 3.12. Difractogramas de rayos X normalizados de las muestras de la mezcla de óxidos Bi₂O₃-Fe₂O₃ calcinadas a 700 °C durante 30 min, una (a), dos (b) o tres (c) veces. Fe₂O₃ (●), BiFeO₃ (♦), Bi₂₅FeO₃₉ (▼) y Bi₂Fe₄O₉ (■).

que el sistema sigue reaccionando tras una reactivación y un segundo tratamiento térmico. Otra característica de este difractograma es que, además de la pequeña proporción de la fase Bi₂₅FeO₃₉ ya comentada, también se observa la aparición de una pequeña señal correspondiente a los picos de difracción de la fase tipo mullita, Bi₂Fe₄O₉, no observada anteriormente. Sin

embargo, como se muestra en la **Figura 3.12**, los difractogramas de rayos X no muestran cambios significativos tras la realización del tercer tratamiento térmico observándose de nuevo pequeñas cantidades de las fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en proporciones similares a las del anterior difractograma.

T^a (°C)	t (min)	% Bi_2O_3	% Fe_2O_3	% BiFeO_3	% silenita	% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
700	30	0	0	80	20	0
700	$(30) \cdot 2 = 60$	0	0	85	9	6
700	$(30) \cdot 3 = 90$	0	0	82	10	8

Tabla 3.3 Proporción aproximada de fases (en peso) calculada a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción de los difractogramas de Rayos X de la **figura 3.11**.

Estos resultados indican que el sistema se comporta como si hubiera alcanzado una situación de equilibrio pues aportes extras de energía no cambian la situación obtenida, es decir, ni se completa la formación de la perovskita, ni la fase BiFeO_3 formada descompone. Como apuntaron Valant et al. [8] una situación de equilibrio termodinámico donde coexisten tres fases no sería posible considerando un sistema binario por lo que tendría que contar con al menos otro componente. Aunque estos autores proponen que este tercer componente del sistema son impurezas a niveles de trazas que, en condiciones de trabajo habituales no pueden ser controladas, también se debe considerar la posibilidad de la existencia de una pequeña fracción de Fe^{2+} , algo ya considerado en la bibliografía para los materiales de $\text{BiFeO}_{3-\delta}$ [16, 17]. Por ejemplo, Li y MacManus-Driscoll [16] detectan una ligera no estequiometría de oxígeno, $\delta < 0.01$, en láminas delgadas epitaxiales de $\text{BiFeO}_{3-\delta}$. Además, estos autores observan que titración de O_2 hacia fuera del sistema da lugar a una mayor proporción de subproductos de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40-x}$ y Fe_2O_3 . La técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) también ha sido empleada para la determinación del estado de oxidación del hierro en monocristales de BiFeO_3 [18]. Dichos estudios sólo encontraron iones hierro en estado de oxidación III en estos materiales, aunque debe tenerse en cuenta que la técnica de XPS está limitada al estudio de la superficie. Por otra parte, Prado-Gonjal et al. [17] detectaron recientemente mediante espectroscopía Mössbauer una pequeña fracción de iones hierro ($< 2\%$) en estado de oxidación II y configuración de bajo espín en muestras de BiFeO_3 –

aparentemente monofásicas- preparadas por un método de microondas-hidrotermal. La técnica de espectroscopía Mössbauer es altamente sensible a las interacciones hiperfinas producidas en el entorno de determinados isótopos, entre ellos del ⁵⁷Fe. Dada la elevada energía y a los extremadamente estrechos anchos de línea de los rayos gamma, esta es una de las técnicas más sensibles en términos de resolución de energía, pudiendo alcanzar una resolución de hasta 1/10¹² en el caso del ⁵⁷Fe [19].

Dentro de este contexto, se procedió a analizar muestras aquí preparadas mediante el método de mezcla de óxidos mediante espectroscopía de Mössbauer, con el fin de determinar la posible existencia de una pequeña proporción de Fe²⁺ en estas muestras. El espectro de Mössbauer del polvo de BiFeO₃ obtenido por mezcla de óxidos y calcinado a 750 °C/2h se muestra en la **figura 3.13.a**. Dada la asimetría de los picos y la anchura de las líneas de los seis picos Mössbauer principales, el espectro obtenido experimentalmente puede ajustarse con dos sextetos de intensidades similares y un doblete poco intenso. Los parámetros de Mössbauer para dicho ajuste (en relación al α-Fe) se presentan en la **tabla 3.4**. El desplazamiento isomérico de estos sextetos, 0.281 y 0.336 mm/s es típico de Fe³⁺ en coordinación octaédrica y configuración de alto espín [20], por lo que se asocian al Fe³⁺ en las posiciones B de la estructura perovskita. Estos dos sextetos se asocian con dos posiciones diferentes no equivalentes cristalográfica o magnéticamente, aunque la estructura cristalina parece exhibir sólo una posición simétricamente equivalente [21]. Pokatilov et al. [22] explican esta aparente controversia por una particular distribución de los campos magnéticos locales. Los parámetros hiperfinos de este sexteto también coinciden con los publicados en anteriores trabajos para materiales de BiFeO₃ preparados por distintos métodos [20, 23, 24]. Por otra parte, la presencia del doblete de poca intensidad en el centro del espectro también ha sido observada previamente en la bibliografía [17, 25], pero su origen no está muy claro. La fase Bi₂₅FeO₃₉ está en muy baja concentración, ~ 3% en peso según la Difracción de Rayos X (**tabla 3.1**), por lo que, teniendo en cuenta su elevada absorción, no debería ser detectable mediante espectroscopía Mössbauer. En la bibliografía, este doblete se asocia a distintos factores. Da Silva et. al [25], en muestras obtenidas por mecanosíntesis, asocian este doblete a una pequeña fracción de nanopartículas de BiFeO₃ de un tamaño suficientemente pequeño para dar

lugar a un comportamiento superparamagnético. En cambio, Prado-Gonjal et. al. [17], aunque contemplan esta posibilidad, comprueban que al realizar un tratamiento de reoxidación a la muestra el desplazamiento isomérico de este doblete disminuye –lo que implica una mayor simetría alrededor de los átomos de hierro- manteniendo su población relativa por lo que asocian este doblete con la presencia de una pequeña cantidad ($\sim 2\%$) de iones Fe^{2+} en configuración de bajo espín. En la **tabla 3.4** pueden observarse que los parámetros Mossbauer obtenidos para el doblete de las muestras preparadas por mezcla de óxidos –al igual que los parámetros de los sextetos- son muy similares a los publicados por Prado-Gonjal et. al. [17].

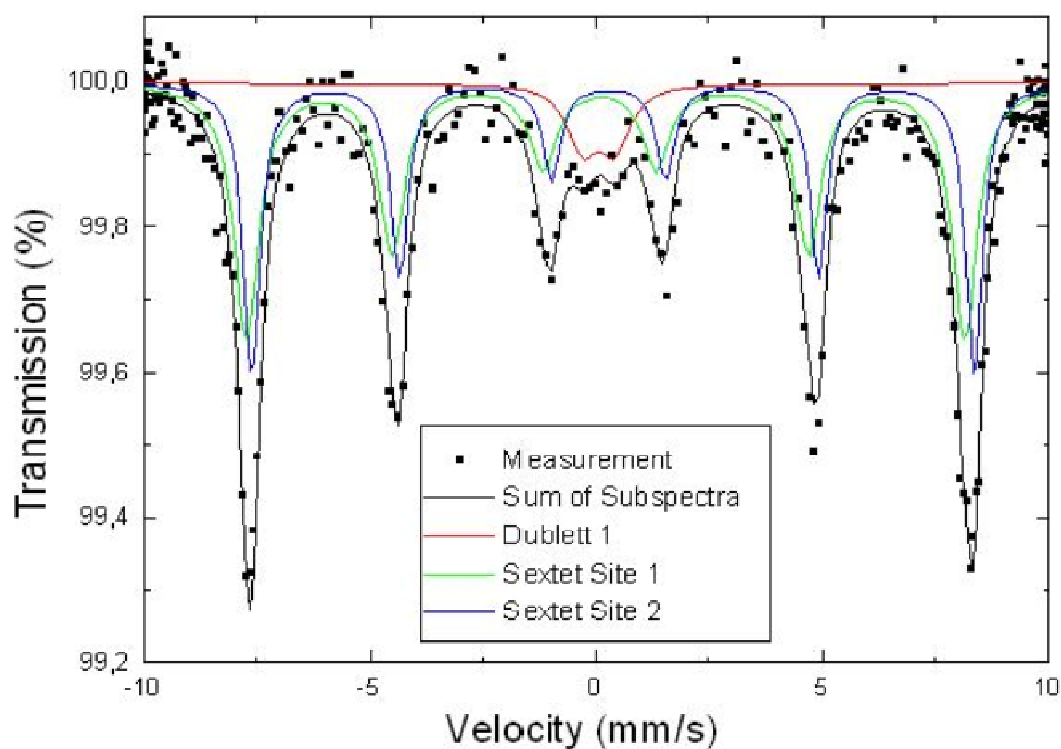


Figura 3.13 Espectros Mössbauer del polvo de BiFeO_3 obtenido por mezcla de óxidos y calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Muestra	Subespectro	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	$\Gamma/2$ (mm/s)	Área (%)
BiFeO_3 vía óxidos	Doblete 1	0.19 (12)	0.71 (20)	-	0.40 (18)	7.4 (17)
	Sextete 1	0.281123*	0.0692016*	49.25 (16)	0.344 (44)	52 (11)
	Sextete 2	0.332 (32)	0,054 (13)	49.556 (92)	0.232 (34)	40 (11)
BiFeO_3 [7]	Doblete 1	0.11	0.75	-		2.8
	Sextete 1	0.34	0.09	49.85		78
	Sextete 2	0.48	-0.06	48.28		19.2

Tabla 3.4 Parámetros Mössbauer para la muestra de BiFeO_3 obtenida por mezcla de óxidos y calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas (a)

Por tanto, la espectroscopía de Mössbauer de las muestras de BiFeO_3 obtenidas vía óxidos indica que, aunque la mayoría de los átomos de hierro se encuentran en estado de oxidación III y configuración de alto espín, existe la posibilidad de que también haya una pequeña proporción de iones Fe^{2+} en configuración de bajo espín. Esta posible pequeña proporción de Fe^{2+} podría justificar la existencia de tres fases en el equilibrio, es decir podría ser el tercer componente necesario para la presencia de tres fases en el equilibrio de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs.

Si la presencia de una pequeña cantidad de Fe^{2+} está implicada en la formación y la estabilización (o desestabilización) de la fase BiFeO_3 , la atmósfera de síntesis debe afectar a la proporción de fases obtenida. En este sentido se realizaron calcinaciones del polvo preparado por mezcla de óxidos a $750\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ en aire y usando atmósferas reductoras conseguidas mediante la aplicación de un flujo de N_2 durante el tratamiento térmico. Como se observa en los difractogramas de rayos X de las muestras resultantes de estos tratamientos térmicos (**figura 3.14**), la aplicación de un flujo de N_2 de hasta 100 l/s no supone cambios apreciables en las fases presentes tras el tratamiento térmico. Sin embargo, el aumento del flujo de N_2 supone la aparición de una mayor cantidad de fases secundarias, lo que puede ser debido al efecto de la disminución de la presión parcial de oxígeno en el equilibrio de fases.

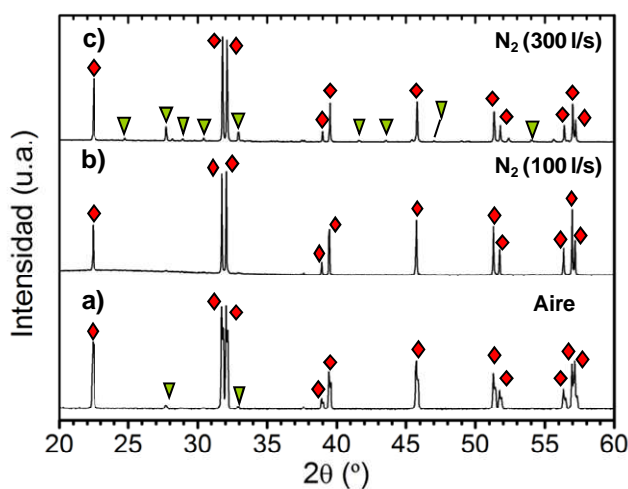


Figura 3.14 Difractogramas de rayos X de muestras obtenidas por el método de mezcla de óxidos y calcinadas a $750^\circ\text{C}/2\text{h}$ en aire (a) o con un flujo de N_2 de 100 l/s (b) o de 300 l/s (c). BiFeO_3 (♦) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼).

Atmósfera	% Bi_2O_3	% Fe_2O_3	% BiFeO_3	% silenita	% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
Aire	0	0	97	3	0
N_2 (100 l/s)	0	0	92	8	0
N_2 (300 l/s)	0	0	82	14	5

Tabla 3.5. Proporción aproximada de fases (en peso) calculada a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción de los difractogramas de Rayos X de la **figura 3.14**.

Resultados similares ya se habían publicado previamente en la bibliografía por Kumar et. al ^[26], quienes observaron que bajo atmósfera de Ar se favorecía la formación de la fase BiFeO_3 –dando lugar a materiales con menor cantidad de fases secundarias- en muestras obtenidas por sol-gel comparadas con muestras obtenidas en similares condiciones pero bajo atmósfera de aire. Muy recientemente, Liu et. al ^[27], de acuerdo con nuestros resultados publicados ^[28], también observan que la presión parcial de oxígeno afecta a la proporción de fases obtenida en la síntesis de BiFeO_3 mediante un método hidrotermal asistido por microondas.

No obstante, los resultados obtenidos hasta ahora, aunque apuntan a una situación termodinámicamente estable en la que la fase BiFeO_3 coexiste con pequeñas cantidades de las dos fases secundarias, no permiten descartar una situación de metaestabilidad como consecuencia de problemas cinéticos que no puedan ser solventados en intervalos de tiempos razonables mediante una síntesis por mezcla de óxidos. Con el fin de comprobar esta última posibilidad, se procedió al estudio del mecanismo de reacción en estado sólido.

3.2.3 Mecanismo de reacción en estado sólido

Dadas las dificultades observadas para la obtención de una fase BiFeO_3 pura se decidió estudiar el mecanismo de la reacción de formación de esta fase en estado sólido en busca de los motivos para la aparición de fases las secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ durante la síntesis del BiFeO_3 . Para ello se procedió al estudio de pares de difusión de los óxidos Bi_2O_3 - Fe_2O_3 . La preparación de pares de difusión es un método frecuentemente empleado para el estudio de la reactividad en estado sólido de distintos sistemas

cerámicos binarios, ternarios y multifásicos [12-14, 29]. Con su uso la complejidad del problema cinético se reduce a un estudio unidimensional [29].

La preparación de los pares de difusión se llevó a cabo embebiendo pastillas en verde de Bi₂O₃ en polvo de Fe₂O₃ y compactando el conjunto mediante prensado (ver **capítulo 2** para más detalles de la preparación de estas muestras). Los pares preparados se trataron térmicamente a temperaturas de 650 y 750 °C durante tiempos prolongados (20 horas) que permitieran la difusión de especies entre las zonas del Bi₂O₃ y del Fe₂O₃.

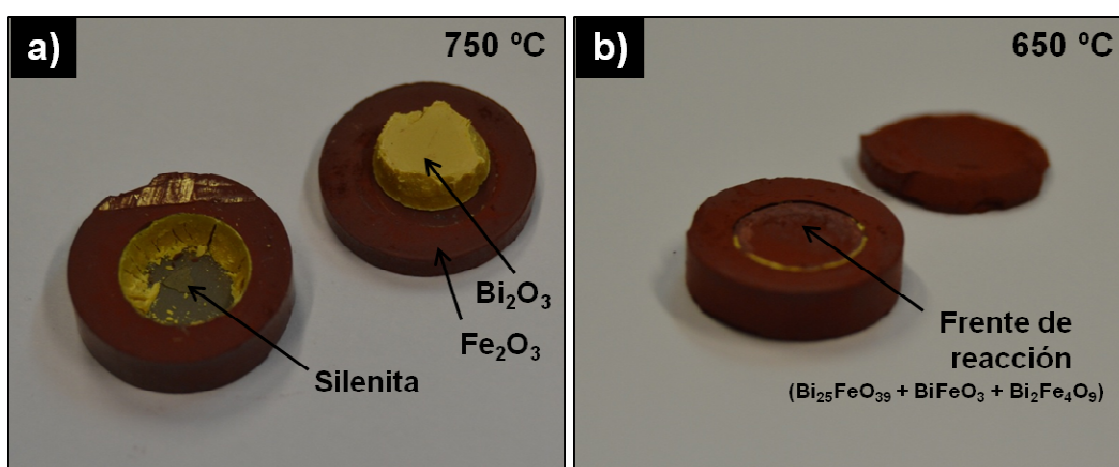


Figura 3.15 Fotografías de dos de los pares de difusión después del tratamiento térmico a 750 °C durante 20 horas y enfriamiento por *quenching* en aire (a) o a 650 °C durante 20 horas y enfriamiento por *quenching* en aire (b).

Tras los tratamientos térmicos algunos de los pares se separaron manualmente para llevar a cabo el análisis mediante difracción de rayos X de las interfaces entre las zonas del Bi₂O₃ y el Fe₂O₃. En las muestras calcinadas a 750 °C se observó la formación de una interfase gris claramente diferenciada entre la superficie de las dos pastillas que conforman los pares (**figura 3.15.a**). El análisis mediante difracción de rayos X en ángulo rasante de 3° indicó que esta capa formada entre las zonas del Bi₂O₃ y el Fe₂O₃ se trataba de la fase rica en bismuto, Bi₂₅FeO₃₉. El aspecto de esta fase se explica porque la temperatura del tratamiento térmico excede la primera temperatura de aparición de líquido en el sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃ [5]. En los pares tratados a menor temperatura (650 °C) no se observó la formación de esta interfase. Sin embargo, tras el tratamiento térmico, ambas pastillas estaban adheridas quedando tras la separación una capa roja sobre la superficie de la pastilla de Bi₂O₃, como se observa en la fotografía de la **figura 3.15.b**. El análisis de esta

superficie mediante Difracción de Rayos X en ángulo rasante de 3° (**figura 3.16.b**) indicó, además de la presencia de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 , la formación de distintas fases, en concreto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

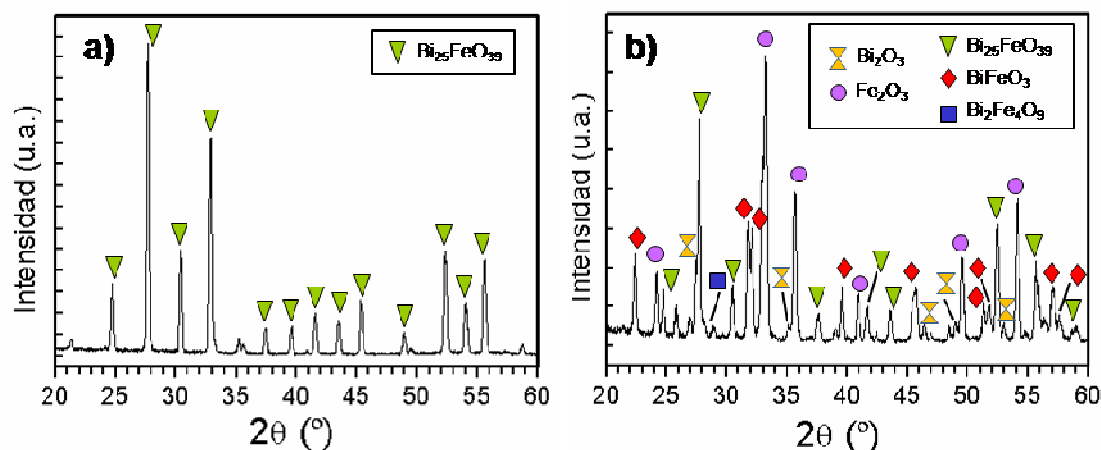


Figura 3.16 Difractogramas de Rayos X realizados en ángulo rasante (3°) sobre las superficies de la cara del Fe_2O_3 del par tratado a 750°C (**a**) y del tratado a 650°C (**b**).

Los pares de difusión fueron estudiados mediante FESEM y EDS en la superficie sin pulir del corte transversal. En la **figura 3.17** se muestra una micrografía de una parte del corte transversal de un par tratado a 650°C durante 20 horas donde las zonas del Bi_2O_3 y el Fe_2O_3 estaban bien adheridas (en algunas partes de los pares se observó una separación física entre las dos zonas, probablemente debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica de las distintas fases). En la micrografía puede observarse claramente la zona del Bi_2O_3 a la izquierda, la zona del Fe_2O_3 a la derecha y entre ellas, una franja de aspecto diferente de un espesor aproximado de $5\ \mu\text{m}$. Los análisis de EDS semicuantitativos en esta interfase (parte inferior de la **figura 3.17**) apuntaron a una composición muy rica en bismuto con un ratio $\text{Bi}/\text{Fe} = 10$. Además, también se analizaron mediante EDS las zonas del Bi_2O_3 y el Fe_2O_3 próximas a la interfase (hasta una distancia aproximada de $30\ \mu\text{m}$). Estos análisis detectaron una cantidad significativa de bismuto en la zona del Fe_2O_3 (hasta una distancia de unos $15\ \mu\text{m}$ de la interfase) mientras que la detección de hierro en la zona del Bi_2O_3 es solamente simbólica a $5\ \mu\text{m}$ de la interfase. Por tanto, los resultados del análisis de los pares de difusión indican que las reacciones en estado sólido en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -y, por tanto, la

formación de la fase BiFeO_3 se inician por la difusión de Bi^{3+} en las partículas de Fe_2O_3 dando lugar a la formación de distintas fases.

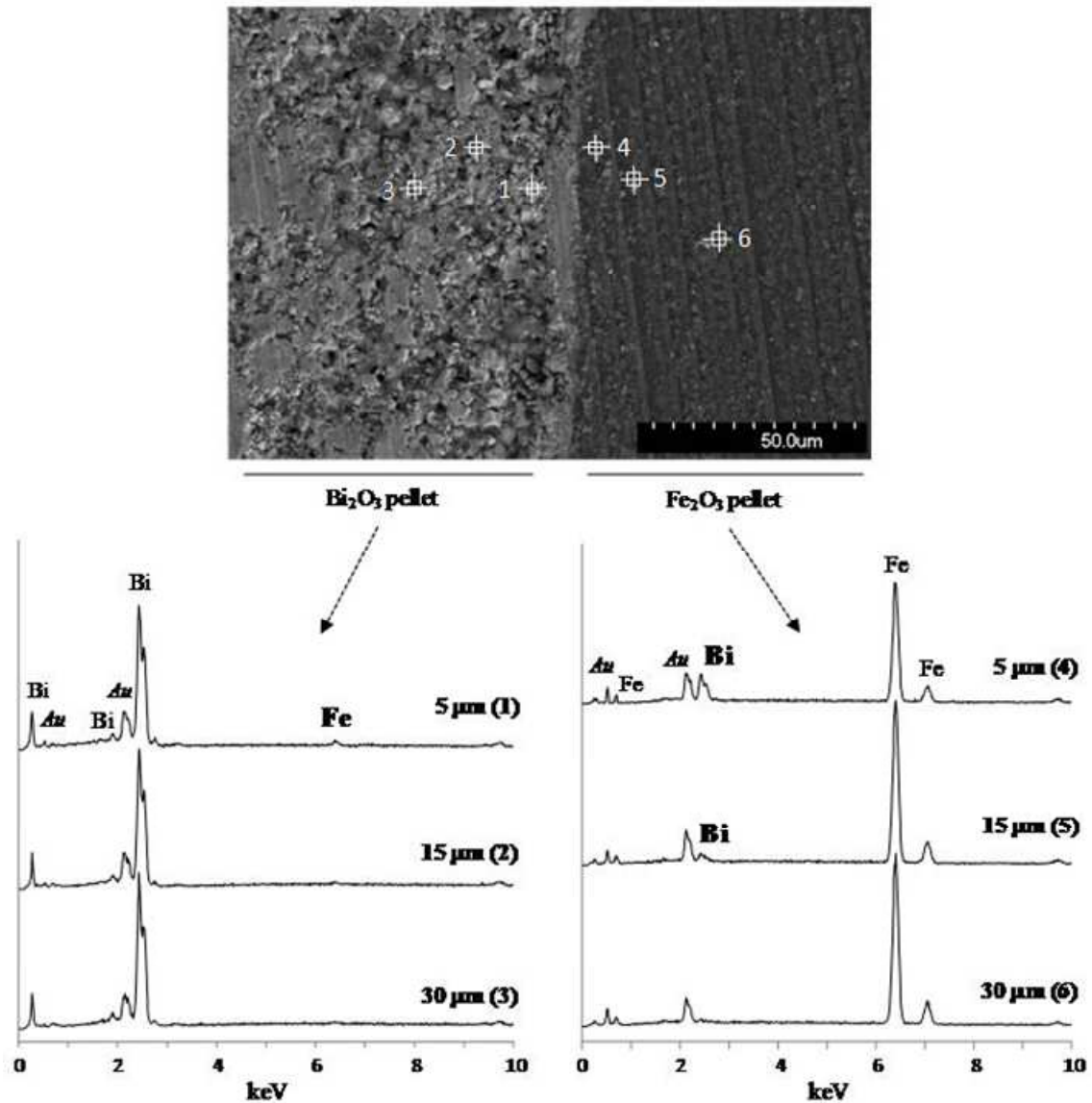


Figura 3.17 Micrografía de FESEM del corte transversal de un par de difusión tratado a 650 °C durante 20 h y resultados de los análisis EDS en distintas zonas del par indicadas en la micrografía.

En vista de los resultados obtenidos hasta ahora se propone un posible mecanismo para la reacción de formación del BiFeO_3 parcialmente comparable al descrito por Niepce y Thomas ^[30] para la formación de BaTiO_3 a partir de BaCO_3 y TiO_2 (**figura 3.18**).

Al inicio de la reacción, en cada interfase entre partículas de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 están presentes todos los productos necesarios para la formación de la perovskita BiFeO_3 . Por tanto, el primer paso será la nucleación de pequeños cristales con la estructura y estequiometría de la perovskita. Para que el núcleo formado sea estable y no se desintegre espontáneamente tras su formación debe tener un tamaño de al menos varias decenas de angstroms, es decir, debe ser considerablemente más grande que una celda unidad conteniendo varias decenas de átomos [15]. Dado el elevado número de iones que deben estar juntos, la nucleación tiende a ser un proceso difícil, pero se facilita sustancialmente si el nuevo núcleo puede cristalizar sobre una estructura ya existente, por ejemplo si hay una similitud entre dos estructuras (nucleación heterogénea) [15]. En el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la estructura de tipo romboédrica R-3c del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD n° 01-079-0007), en la que los iones Fe^{3+} ocupan 2/3 de las posiciones octaédricas [31], es muy similar a la estructura romboédrica R3c de la perovskita por lo que puede actuar fácilmente como sustrato para la nucleación de la fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$. Por otra parte, el $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de partida, con una estructura de tipo monoclinica perteneciente al grupo espacial P21/c, se transforma polimórficamente con la temperatura para dar a lugar a la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, de estructura tipo cúbica centrada en el cuerpo (ICDD n° 00-045-1344) muy similar a la estructura cúbica I23 de la fase de tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (ICDD n° 01-077-0865). Dada la similitud estructural y composicional entre las fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (con sólo 1 átomo de Fe por cada 25 de Bi), es de esperar que el Bi_2O_3 en contacto con una fuente de hierro se transforme rápidamente para dar lugar a la fase de tipo silenita. En los ensayos experimentales estudiados anteriormente se observó cómo, incluso en los tratamientos térmicos realizados a bajas temperaturas (600 °C), todo el Bi_2O_3 de partida se transforma a la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (**figura 3.3.a**). Por tanto, la difusión de iones Bi^{3+} hacia las partículas de Fe_2O_3 necesaria para la nucleación de la fase BiFeO_3 se producirá desde esta fase de tipo silenita formada (**figura 3.18.b1**).

Una vez formadas las primeras capas atómicas de núcleos de BiFeO_3 , los reactivos $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y Fe_2O_3 dejan de estar en contacto quedando separados por una capa de la perovskita recién formada (**figura 3.18.b2**). Para que continúe el crecimiento de BiFeO_3 en la nueva interfase $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ se requieren procesos de interdifusión en los que los iones Bi^{3+} se trasladen

desde la interfase Bi₂₅FeO₃₉-BiFeO₃ a la interfase BiFeO₃-Fe₂O₃. Ambas interfases van aumentando su separación de manera progresiva a medida que avanza la formación de la fase BiFeO₃. Por tanto, la velocidad de la reacción de formación de la fase BiFeO₃ disminuirá debido al aumento de la distancia de difusión. Esto se corresponde con la cinética de reacción observada experimentalmente: inicialmente muy rápida pero que se ralentiza -e incluso parece bloquearse- a los pocos minutos (**figura 3.7**). Además, la influencia progresiva de los procesos de difusión en la cinética de reacción puede generar gradientes en la concentración de bismuto dentro de la capa formada de la fase BiFeO₃ que disminuye a medida que nos desplazamos desde la interfase Bi₂₅FeO₃₉-BiFeO₃ a la interfase BiFeO₃-Fe₂O₃.

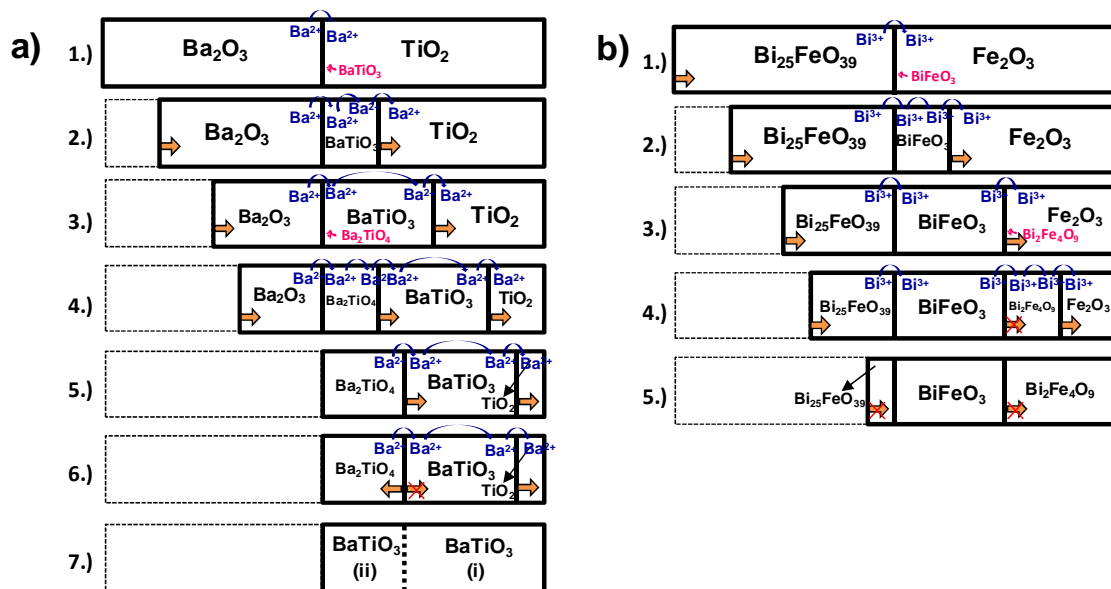


Figura 3.18 Evolución de las capas de producto con el avance de la reacción para la formación de BaTiO₃ a partir de BaCO₃ y TiO₂, adaptado de Niepce y Thomas [30], (a) y para la formación de BiFeO₃ a partir de Bi₂O₃ y Fe₂O₃ según el mecanismo propuesto (b). El grosor de las capas es proporcional al número de moles en una mezcla estequiométrica exagerando la cantidad de fases secundarias en la situación final de la reacción de formación de la fase BiFeO₃ para una mejor visualización.

A medida que progresa la reacción, en las regiones donde se alcance la estequiometría adecuada podrán precipitar pequeños cristales de la fase Bi₂Fe₄O₉ de tipo mullita (**figura 3.18.b3**), conforme a lo observado en los difractogramas de Rayos X de los pares de difusión tratados a 650°C (**figura 3.18.b**). El crecimiento de los cristales de mullita dará lugar a las nuevas

interfases $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**figura 3.18.b4**). La nucleación de esta fase puede ser comparable a la nucleación de la fase Ba_2TiO_4 a expensas del BaTiO_3 en el sistema $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$, en este caso en regiones con una elevada concentración de iones Ba^{2+} (**figura 3.18.a3 y 3.18.a4**). Durante la formación del BaTiO_3 , la cristalización de la fase Ba_2TiO_4 -que por su parte sigue creciendo a expensas del BaTiO_3 - no impide que continúe la difusión de iones Ba^{2+} desde el BaCO_3 al TiO_2 ni el crecimiento de más cantidad de fase BaTiO_3 a expensas del TiO_2 . Como consecuencia de la estequiometría de la fase Ba_2TiO_4 (con un ratio $\text{Ba/Ti} = 2$), el BaCO_3 se agota antes que el TiO_2 , quedando únicamente Ba_2TiO_4 como fuente de Ba^{2+} . Entonces, la fase Ba_2TiO_4 deja de crecer a expensas del BaTiO_3 y, en cambio, descompone al difundir iones Ba^{2+} para dar lugar a la formación de más BaTiO_3 . Es decir, de acuerdo con este mecanismo, en la reacción en estado sólido entre el BaCO_3 y el TiO_2 el BaTiO_3 se forma por dos vías: en primer lugar por la difusión de Ba^{2+} en la red del TiO_2 y, después, por degradación del Ba_2TiO_4 [30]. Veamos cómo sería esta situación en el caso del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En este caso, como se observa en la **figura 3.18.b5**, al formarse la primera capa de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, las fases BiFeO_3 y Fe_2O_3 dejan de estar en contacto, interrumpiendo la cristalización de más cantidad de BiFeO_3 a expensas del Fe_2O_3 . Ahora, a medida que progresa la difusión de iones Bi^{3+} en la red del Fe_2O_3 se produce el crecimiento de más cantidad de fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Si la fase BiFeO_3 podría siguiera creciendo a expensas de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, al finalizar la reacción daría lugar a una fase BiFeO_3 pura, aunque generada por dos vías diferentes, análogamente a lo observado en el BaTiO_3 [30].

Sin embargo, experimentalmente en todos los ensayos realizados para este sistema hemos observado la presencia de subproductos (incluso tras tratamientos muy prolongados o con procesos de remolienda). Esto hace pensar que la cristalización de la fase BiFeO_3 a expensas de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ no se produce, de forma que la reacción no llega a completarse al quedar siempre restos de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (**figura 3.18.b5**). Por otra parte, el aspecto altamente facetado de los cristales de tipo mullita observado mediante microscopía sugiere una elevada estabilidad [32] que justifica que, una vez formados, los cristales de mullita bloquean la reacción en una situación de equilibrio en la que la fase BiFeO_3 coexiste con pequeñas cantidades de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

En la **figura 3.19** se representa un esquema del mecanismo de reacción propuesto considerando partículas esféricas de los reactivos iniciales ($\sim 1\mu\text{m}$) que darían lugar a la formación de estructuras de tipo core-shell. En este esquema se muestra el final hipotético de la reacción suponiendo la formación completa de la fase perovskita BiFeO_3 y la situación final a la que se llega experimentalmente como consecuencia del bloqueo de la reacción debido a la cristalización de la fase rica en hierro de tipo mullita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). En esta última situación, los restos de la fase tipo silenita, generalmente líquida a la temperatura del tratamiento térmico, quedan segregados en bordes de grano y puntos triples. Los procesos de cristalización y crecimiento de grano dan lugar a un crecimiento de los cristales de fase mullita en forma de grandes cristales rectangulares.

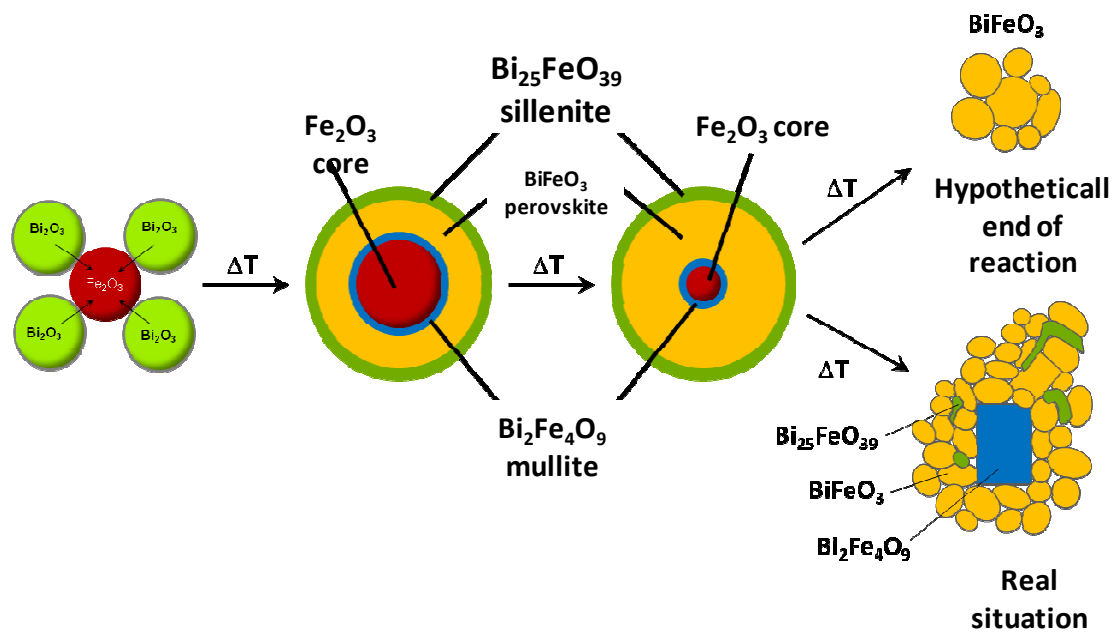


Figura 3.19 Esquema del mecanismo propuesto para la reacción de formación de la fase BiFeO_3 .

El estudio mediante FESEM-EDS de una muestra obtenida por mezcla de óxidos y tratada térmicamente a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas y enfriada por *quenching* en N_2 líquido permitió observar la formación de este tipo de estructuras a una escala microscópica, resultado conjunto de los procesos de difusión y de sinterización. La **figura 3.20.a** muestra una micrografía de un grano de BiFeO_3 con una mancha oscura en el centro que se corresponde con

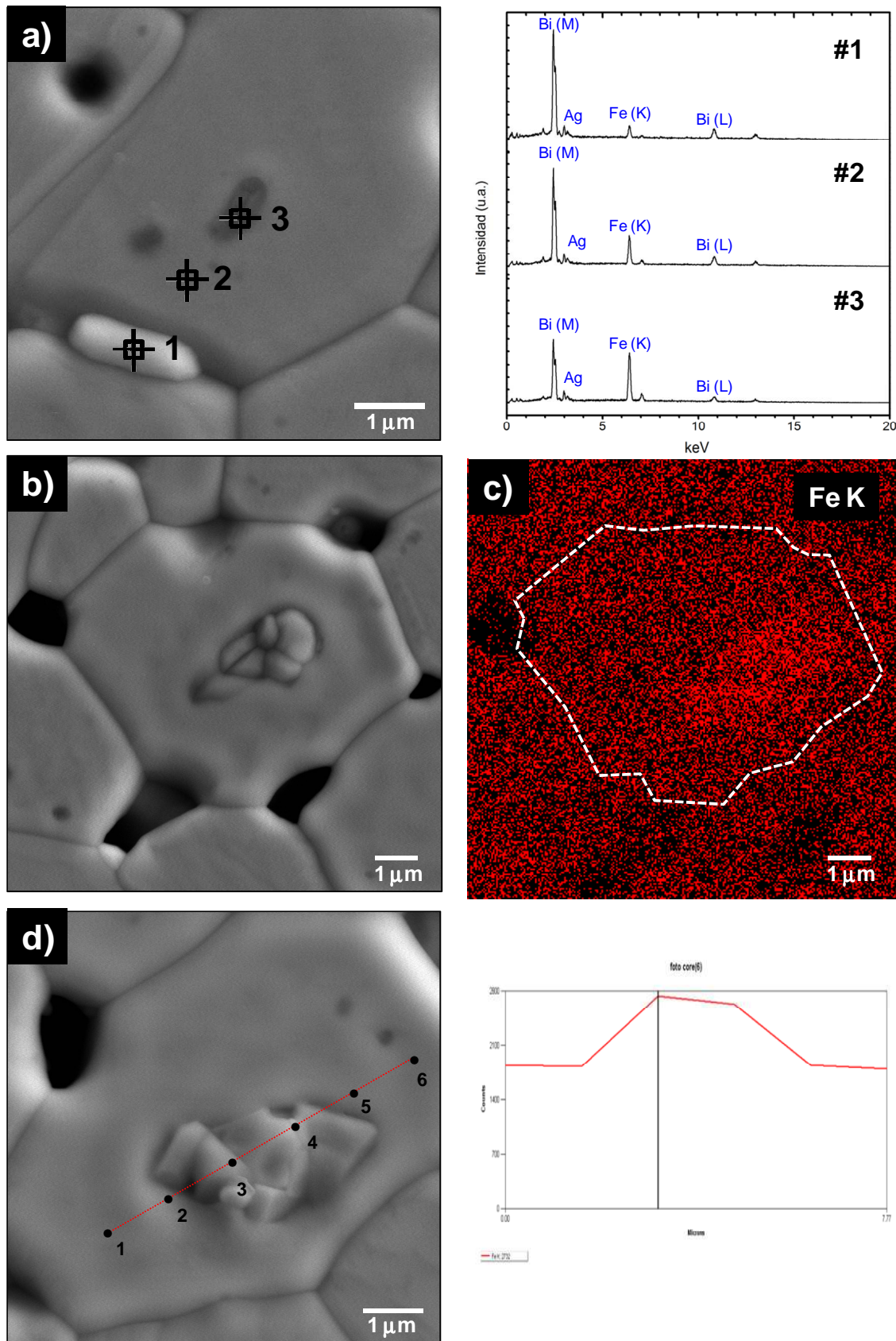


Figura 3.20 Evidencias de la formación de estructuras de tipo core-shell mediante FESEM EDS en una muestra tratada a 750 °C durante 20 horas y enfriada por quenching en N₂ líquido.

una composición rica en hierro. Además, en el borde del grano, puede observarse la presencia de una partícula de menor tamaño y tonalidad mucho más brillante, probablemente una partícula de la fase silenita segregada en el borde de grano. Las micrografías de las **figuras 3.20.b** y **3.20.c** muestran la presencia de un pequeño grupo de granos de tamaño submicrónico en el interior de los granos del BiFeO_3 . Los análisis de EDS a la derecha de las micrografías muestran que todos estos granos internos presentan un mayor contenido en hierro que los granos en los cuales están embebidos. En concreto, para los granos observados en la **figura 3.20.c**, su apariencia facetada indica que se tratan de granos bien cristalizados de la fase rica en hierro de estructura tipo mullita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

El mecanismo de reacción propuesto justifica la coexistencia de tres fases (BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, de acuerdo con lo observado experimentalmente) en lo que sería una situación de metaestabilidad. La energía de activación necesaria para la cristalización de BiFeO_3 a partir de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ intermedia es demasiado elevada lo que impide que la formación de la fase BiFeO_3 se complete. Estos resultados parecen consistentes con lo propuesto por Morozov et al. [5], quienes afirman que no es posible obtener una fase BiFeO_3 pura por mezcla de óxidos ya que las temperaturas necesarias para alcanzar la energía de activación requerida para la formación de la fase BiFeO_3 son superiores a la temperatura a la que se produce su descomposición. En este sentido, un método de síntesis química, que disminuye las distancias entre las partículas de Bi y Fe, acortando así las distancias de difusión; dará lugar a una situación más próxima al equilibrio termodinámico.

3.3 Síntesis de BiFeO_3 por vía de coprecipitación

Con el fin de aumentar la reactividad del sistema y disminuir la probabilidad de contaminación se empleó una ruta de síntesis alternativa: la vía química de coprecipitación. Este método de síntesis es comúnmente empleado en la obtención de óxidos multicomponentes dada sus conocidas ventajas respecto al método de mezcla de óxidos de aumento de reactividad y de disminución de la probabilidad de contaminación [32]. De esta forma, si la

presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias es consecuencia de un problema cinético, debería minimizarse por la utilización de este método.

En la **Figura 3.21** se muestra los resultados de los ATD-TG de un polvo coprecipitado a partir de los nitratos hidratados de Bi^{3+} y Fe^{3+} , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Entre temperatura ambiente y los 215 °C la curva correspondiente al análisis termogravimétrico indica unas pérdidas de masa del orden del 6 % del peso total de la mezcla que, teniendo en cuenta el rango de temperatura, pueden asociarse a la eliminación del agua residual -no eliminada durante el secado del polvo coprecipitado- y de hidratación. En este intervalo de temperaturas, la curva del termodifractograma muestra dos picos endotérmicos a 91 y 140 °C (este último mucho menos intenso) correspondientes a dichas pérdidas de masa. Entre los 215 y 300 °C el termograma indica unas pérdidas del orden del 3%, mientras que la curva del ATD muestra un pico exotérmico muy intenso a 250°C. Este pico exotérmico, así como las pérdidas de masa producidas en este intervalo de temperaturas, puede asociarse a la combustión de los nitratos amoniacales residuales, no eliminados durante el lavado del coprecipitado. Entre los 370 y 470 °C se producen unas pérdidas de masa de ~ 1-2 % que no van acompañadas de cambios significativos en la curva del ATD. Por el intervalo de temperaturas, estas pequeñas pérdidas de masa podrían asociarse a la eliminación del agua de coordinación de los oxihidróxidos de hierro y bismuto.

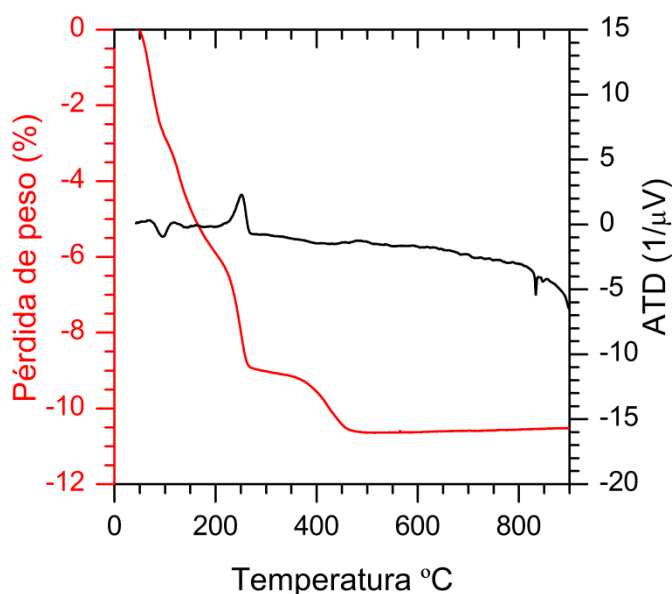


Figura 3.21 ATG-TG del polvo coprecipitado a partir de los nitratos hidratados de Bi^{3+} y Fe^{3+} , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ registrado a velocidad de 3 °C/min.

A temperaturas ligeramente superiores, en torno a los 480 °C, se observa un pico exotérmico muy poco intenso en la curva del ATD que podría ser considerado como un indicio del inicio de la reacción. Con el fin de comprobar la evolución del sistema en este punto, se realizaron tratamientos térmicos con muestras del polvo coprecipitado a temperaturas de 400 y 550 °C, en condiciones similares a las del ATD, pero extrayendo las muestras por quenching en aire. Las muestras resultantes de estos tratamientos térmicos se caracterizaron mediante DRX (**figura 3.22**). A 400 °C el coprecipitado consiste básicamente en un polvo amorfo poco cristalizado, como se deduce a partir de la banda ancha entre $2\theta = 25\text{-}35^\circ$, aunque pueden observarse los picos de difracción correspondientes al $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y del $\alpha\text{-BiFeO}_3$ que indican que ambas fases han comenzado a cristalizar. A 550°C se observa un producto bien cristalizado, consistente mayoritariamente en la fase BiFeO₃, aunque con subproductos de las fases Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₃₉. Estos resultados indican que el pico exotérmico observado en el ATD en torno a los 480°C puede deberse a la cristalización de la fase BiFeO₃, aunque ésta va acompañada de la cristalización de pequeñas cantidades de las fases secundarias Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₃₉.

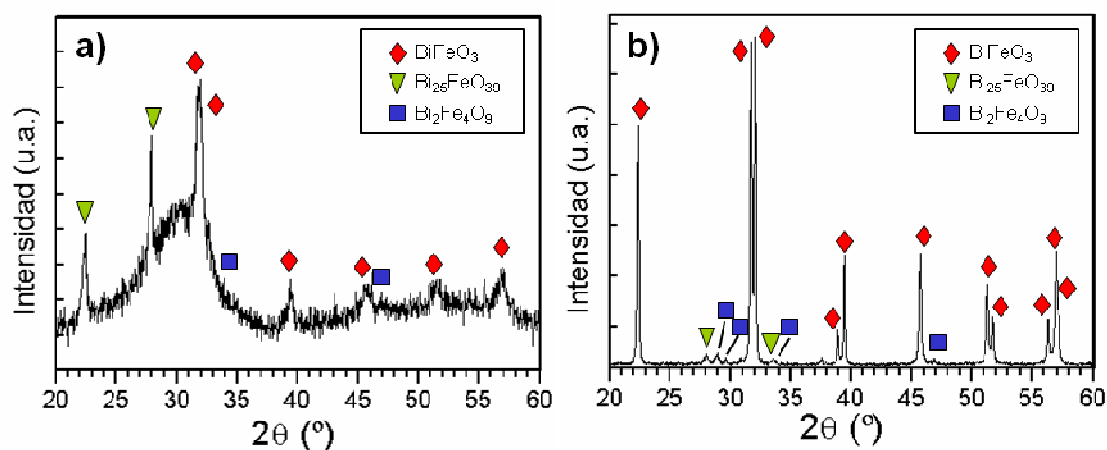


Figura 3.20 Difractogramas de Rayos X normalizados de muestras de polvo coprecipitado tratado térmicamente en condiciones análogas a las empleadas para el ATD-TG hasta a) 400 °C y b) 550 °C. BiFeO₃ (♦), Bi₂₅FeO₃₉ (▼) y Bi₂Fe₄O₉ (■).

Continuando con la evolución del ATD-TG del polvo coprecipitado (**Figura 3.21**), a mayores temperaturas no se observan cambios significativos

hasta los 833 °C. A esta temperatura se observa un pico claramente endotérmico que, dado que a esta temperatura la fase BiFeO_3 ya se encuentra cristalizada, puede asociarse a la transformación de la estructura ferroeléctrica a la estructura paraeléctrica del BiFeO_3 . La temperatura a la que aparece este pico asociado a la T_C es prácticamente igual que para el polvo obtenido por mezcla de óxidos, 829 °C en un análisis termodiferencial registrado en iguales condiciones, lo que indica que el cambio de método de síntesis no afecta a la temperatura de Curie del material.

Por otra parte, junto a este pico agudo, la curva del ATD de la **figura 3.21** muestra otro pico endotérmico, aunque mucho menos intenso a 848 °C. Este pico no se observaba en el ATD del polvo obtenido por mezcla de óxidos (**figura 3.1**) y puede asociarse con la aparición de una fase líquida de composición rica en bismuto de acuerdo con los diagramas de fase.

Siguiendo con un procedimiento similar al utilizado para el estudio de la síntesis de BiFeO_3 por mezcla de óxidos se realizaron tratamientos isotérmicos durante 1 hora a distintas temperaturas entre los 650 y 750°C.

Como se observa en la **figura 3.23**, la formación de la fase BiFeO_3 a partir de los polvos coprecipitados comienza a temperaturas inferiores en comparación con los polvos obtenidos mediante el método de mezcla de óxidos, como era de esperar dada la mayor reactividad del polvo coprecipitado, apareciendo prácticamente formada a los 650°C. No obstante, al igual que en los ensayos de síntesis por mezcla de óxidos, en todos los casos se obtienen pequeñas proporciones de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ver **tabla 3.6**). La proporción de fases secundarias en los tratamientos a 700 y 750 °C es ligeramente mayor que la obtenida a similares temperaturas para ensayos isoterms en muestras de la mezcla de óxidos (**tabla 3.1**). Además, en estos difractogramas, a diferencia de los obtenidos a partir del polvo de mezcla de óxidos, se observa la presencia de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para todas las temperaturas. El hecho de que esta fase sea detectable mediante la difracción de rayos X, indica que se encuentra en una mayor proporción respecto a las muestras obtenidas por la vía de mezcla de óxidos. Por tanto, la vía química de coprecipitación, que favorece la reactividad del sistema, da lugar a una mayor proporción de fases secundarias. Esto indica que, el aumento de la reactividad no sólo favorece la formación de la fase BiFeO_3 –que tiene lugar a menores

temperaturas- sino que también favorece la cristalización de la fase rica en hierro tipo mullita Bi₂Fe₄O₉.

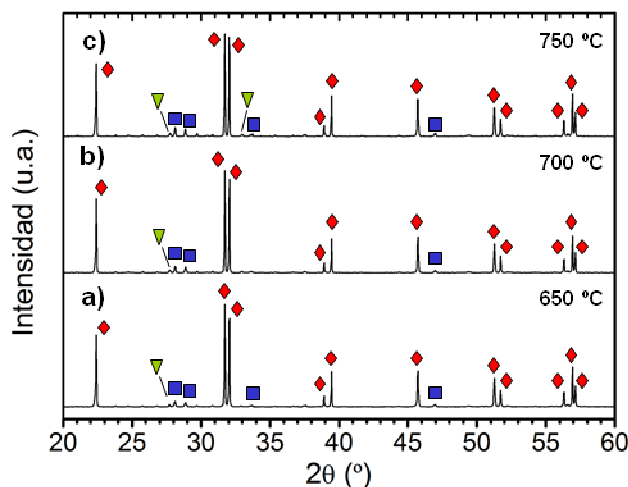


Figura 3.23 Difractogramas de Rayos X normalizados de muestras de polvo coprecipitado tratado térmicamente a temperaturas comprendidas entre los 650 y 750 °C durante 1 hora. BiFeO₃ (♦), Bi₂₅FeO₃₉ (▼) y Bi₂Fe₄O₉ (■).

T ^a (°C)	% Bi ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% BiFeO ₃	% silenita	% Bi ₂ Fe ₄ O ₉
650	0	0	90	4	6
700	0	0	89	4	7
750	0	0	86	4	9

Tabla 3.6 Proporción aproximada de fases (en peso) calculada a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción de los difractogramas de Rayos X de la **figura 3.23**.

En vista de la elevada reactividad del polvo coprecipitado se realizaron tratamientos térmicos por el método de “fast-firing” a temperaturas comprendidas entre los 550 y 750 °C durante tiempos de 10 min. Los difractogramas de Rayos X de las muestras resultantes de estos tratamientos y la proporción de fases aproximada se presentan en la **figura 3.24** y **tabla 3.7** respectivamente. Como se observa, tiempos de 10 minutos son suficientes para la obtención de una fase BiFeO₃ prácticamente pura, aunque de nuevo en todos los ensayos se obtiene una pequeña proporción de fases secundarias Bi₂₅FeO₃₉ y/o Bi₂Fe₄O₉. La comparación de estos resultados con los obtenidos para los ensayos realizados a iguales temperaturas pero durante tiempos de 1 hora (**figura 3.23**) indica que tiempos de reacción más largos favorecen la cristalización de fases secundarias.

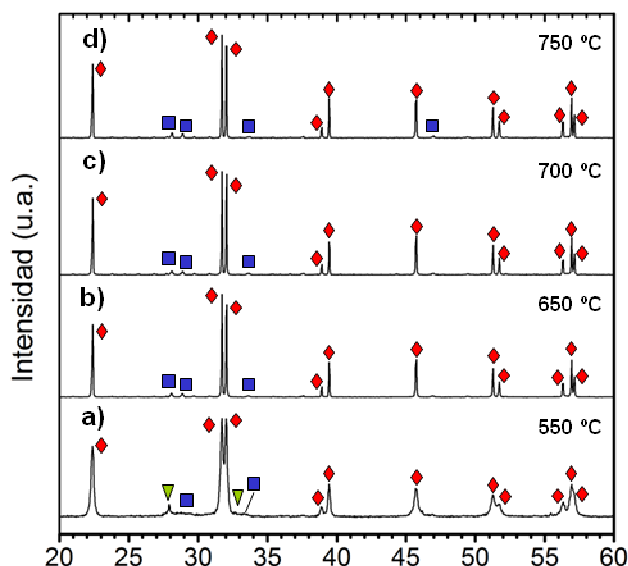


Figura 3.24 Difractogramas de rayos X normalizados de muestras de polvo coprecipitado tratado térmicamente a temperaturas comprendidas entre los 550 y 750 °C por tiempos de 10 min. por el método de *fast-firing*. BiFeO₃ (♦), Bi₂₅FeO₃₉ (▼) y Bi₂Fe₄O₉ (■).

Tª (°C)	t (min)	% Bi ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% BiFeO ₃	% silenita	% Bi ₂ Fe ₄ O ₉
550	10	0	0	85	15	0
650	10	0	0	92	2	5
700	10	0	0	93	3	5
750	10	0	0	91	3	6

Tabla 3.7. Proporción aproximada de fases (en peso) calculada a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción de los difractogramas de Rayos X de la **figura 3.23**.

Para comprobar el efecto de un tratamiento térmico durante tiempo prolongado se realizó un tratamiento térmico a 800°C durante 48 horas con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min. Los resultados de estos tratamientos térmicos pueden compararse directamente con el ensayo realizado en iguales condiciones a partir del polvo obtenido por mezcla de óxidos (**figura 3.9**). Mientras que los difractogramas de rayos X de los polvos de mezcla de óxidos calcinados en estas condiciones no presentaban ninguna señal correspondiente a las fases secundarias (**figura 3.9.a**), los del polvo coprecipitado indican una cantidad muy apreciable de la fase Bi₂Fe₄O₉ así como una pequeña cantidad de la fase Bi₂₅FeO₃₉, en concreto un 21% en peso de la fase Bi₂Fe₄O₉ y un 17% en peso de la fase Bi₂₅FeO₃₉ (**figura 3.25**).

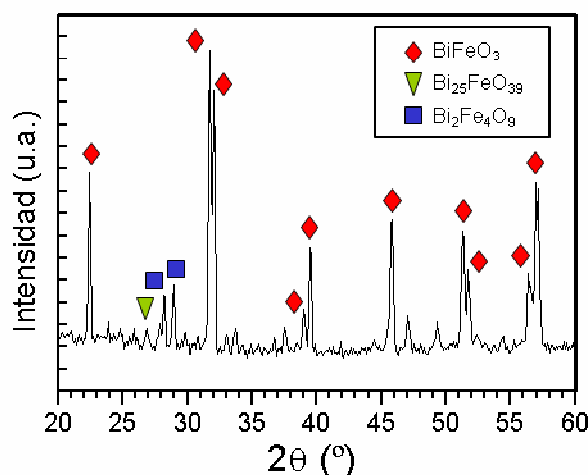


Figura 3.24 Difractogramas de rayos X de una muestra de polvo coprecipitado calcinada a 800 °C durante 48 horas. BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼) y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■).

Estos resultados indican que al aumentar la reactividad del sistema mediante un método de síntesis química, no sólo se favorece la cristalización de la fase BiFeO_3 –que tiene lugar a menores temperaturas que en la síntesis en estado sólido– si no que también se favorece la aparición de una mayor proporción de fases secundarias. Esto desmiente la hipótesis propuesta por Morozov et al. [5], que atribuían la presencia de fases secundarias en muestras obtenidas vía óxidos a problemas relacionados con la cinética de formación de la fase perovskita (ver **apartado 3.2.3**). Dado que en el método de coprecipitación la cinética está favorecida debido al aumento de reactividad, el aumento de proporción de fases secundarias demuestra que la coexistencia de las tres fases BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ se trata de una situación de equilibrio termodinámico.

Sin embargo, como ya se ha discutido anteriormente, la coexistencia de tres fases en el equilibrio es una situación incompatible con un diagrama de fases binario [8] por lo que el sistema debe contar con un tercer componente para poder ser considerado como un sistema pseudo-ternario. Si el tercer componente es una impureza, tal y como proponen Valant et al. [8], la síntesis por coprecipitación, que minimiza la presencia de impurezas respecto a la síntesis por mezcla de óxidos, resultaría en una menor proporción de fases secundarias, lo que no se corresponde con lo observado experimentalmente. Esto sugiere que el tercer componente podría ser una pequeña cantidad de iones hierro en estado de oxidación II, de acuerdo con los resultados de la

espectroscopía de Mössbauer y la interpretación propuesta por Prado-Gonjal et al. [17], que sugiere la existencia de una pequeña cantidad (~2 %) de iones Fe^{2+} en configuración de bajo espín (véase **apartado 3.2.2.3**). Por tanto, para un estudio de diagramas de fase sería necesario considerar el sistema pseudo-binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como el sistema ternario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, teniendo en cuenta la presión parcial de oxígeno en el sistema.

Es decir, los resultados obtenidos indican que la fase perovskita BiFeO_3 es una fase metaestable dentro del sistema pseudo-binario, cuya situación de equilibrio en condiciones de presión atmosférica es la coexistencia de tres fases en el equilibrio. La síntesis por mezcla de óxidos favorece la obtención de una menor cantidad de fases secundarias como consecuencia del mecanismo de reacción.

3.4 Síntesis de BiFeO_3 por activación mecanoquímica

3.4.1 Obtención de BiFeO_3 por mecanosíntesis

En vista de la dificultad de estabilizar la fase BiFeO_3 se procedió al estudio de su síntesis mediante activación mecanoquímica. Como se vio en la introducción (**apartado 1.3.3**), el método de mecanosíntesis permite la obtención de fases metaestables que no pueden ser obtenidas mediante otros métodos de síntesis convencionales [33]. En la bibliografía pueden encontrarse trabajos que describen la obtención de una fase BiFeO_3 aparentemente pura mediante este método de síntesis [25, 34, 35]. Con el fin de contrastar estos resultados y poder comparar directamente con los obtenidos anteriormente mediante otros métodos de síntesis se procedió mecanoactivación con un molino de alta energía de la mezcla de óxidos Bi_2O_3 y Fe_2O_3 en cantidades estequiométricas.

En la **Figura 3.26** se observan los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de composición nominal BiFeO_3 molidas durante tiempos comprendidos entre 20 minutos y 36 horas. En estos difractogramas se observa que a los pocos minutos de iniciarse la molienda parte del Bi_2O_3 de partida, de simetría monoclinica evoluciona a Bi_2O_3 de simetría cúbica y a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Transcurridas 2 horas de molienda todo el Bi_2O_3 inicial se ha

transformado a Bi₂O₃ cúbico y a Bi₂₅FeO₄₀ mientras que se siguen observando los picos de difracción del Fe₂O₃ –aunque presentan una mayor anchura indicando un menor tamaño de cristal-. A las 6 horas de molienda, junto a una señal intensa de la fase tipo silenita y picos ensanchados correspondientes al Fe₂O₃, comienzan a apreciarse los picos de difracción de la fase α -BiFeO₃ a $2\theta = 32^\circ$. Con el aumento del tiempo de molienda la reacción de formación de la fase BiFeO₃ sigue evolucionando habiendo desaparecido prácticamente toda la fase silenita tras 20 horas de molienda, aunque aún con la presencia de pequeñas señales de los picos de difracción del Fe₂O₃ a $2\theta = 33^\circ$. Tras 36 horas de molienda se observa una fase BiFeO₃ pura al DRX con picos de difracción muy anchos que indican una baja cristalinidad de la fase formada. Otra característica a destacar del difractograma de la muestra molida durante 36 horas es la presencia de un hombro junto a los picos de difracción principales del BiFeO₃ ($2\theta = 30 - 32^\circ$). La presencia de esta banda puede indicar bien un alto grado de amorfización de la fase BiFeO₃ o bien la presencia de fases secundarias sin cristalizar (pues los picos de difracción más intensos para las fases Bi₂₅FeO₃₉ y Bi₂Fe₄O₉ aparecen en $2\theta = 27.9$ y 28.3° respectivamente).

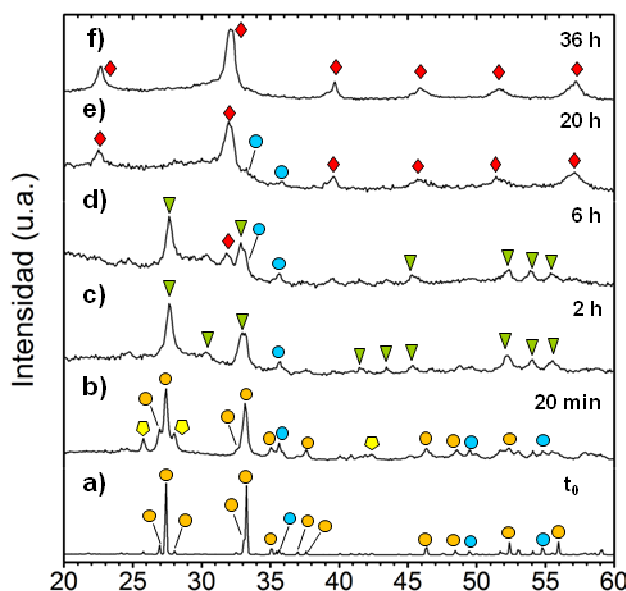


Figura 3.26 Difractogramas de rayos X de muestras de composición BiFeO₃ obtenidas por mecano-síntesis durante tiempos de molienda comprendidos entre los 20 minutos y las 36 horas. Fe₂O₃ (●), Bi₂O₃ (○), Bi₂₅FeO₃₉ (▼), BiFeO₃ (♦) y Bi₂Fe₄O₉ (■).

Tiempos de molienda aún mayores no producen la descomposición de la fase BiFeO_3 de acuerdo con los ensayos realizados (hasta tiempos de molienda de 72 horas) aunque sí disminuyen la cristalinidad de la fase formada, como se observa por la pérdida de intensidad de los picos de difracción (ver **figura 3.27**).

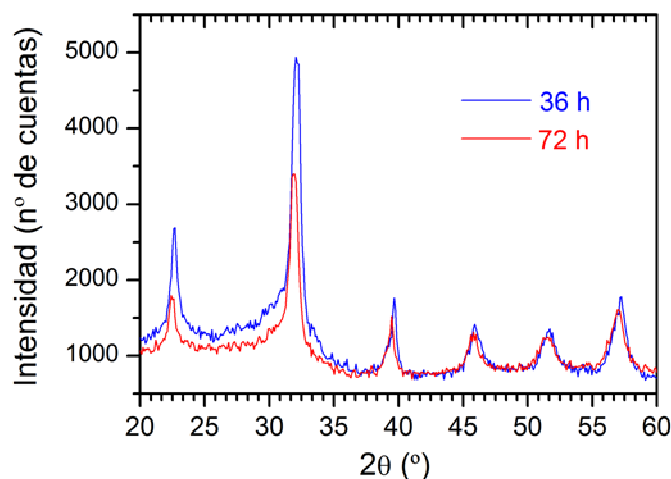


Figura 3.27 Difractogramas de Rayos X superpuestos de muestras de composición BiFeO_3 obtenidas por mecanosíntesis durante tiempos de molienda de 36 y 72 horas.

Por tanto, los resultados de difracción de rayos X de muestras obtenidas con distintos tiempos de molienda indican que la evolución de fases con el aumento del tiempo de molienda es similar a la evolución observada en la síntesis por mezcla de óxidos con el aumento de la temperatura (**apartado 3.2.1**).

Las muestras de BiFeO_3 obtenidas por moliendas de 36 y 72 horas fueron analizadas mediante FESEM y EDS con el fin de determinar la morfología de las partículas y su composición. En la **figura 3.28** se observan las micrografías del polvo cerámico de BiFeO_3 obtenido por moliendas de 36 horas. Como se aprecia en las micrografías el polvo consiste en aglomerados de tamaño heterogéneo entre $0.5\ \mu\text{m}$ y varias micras formados por partículas de unos $50\ \text{nm}$. Los análisis EDS semicuantitativos en distintos aglomerados apuntan a una composición homogénea con un ratio $\text{Bi}/\text{Fe} \approx 1$.

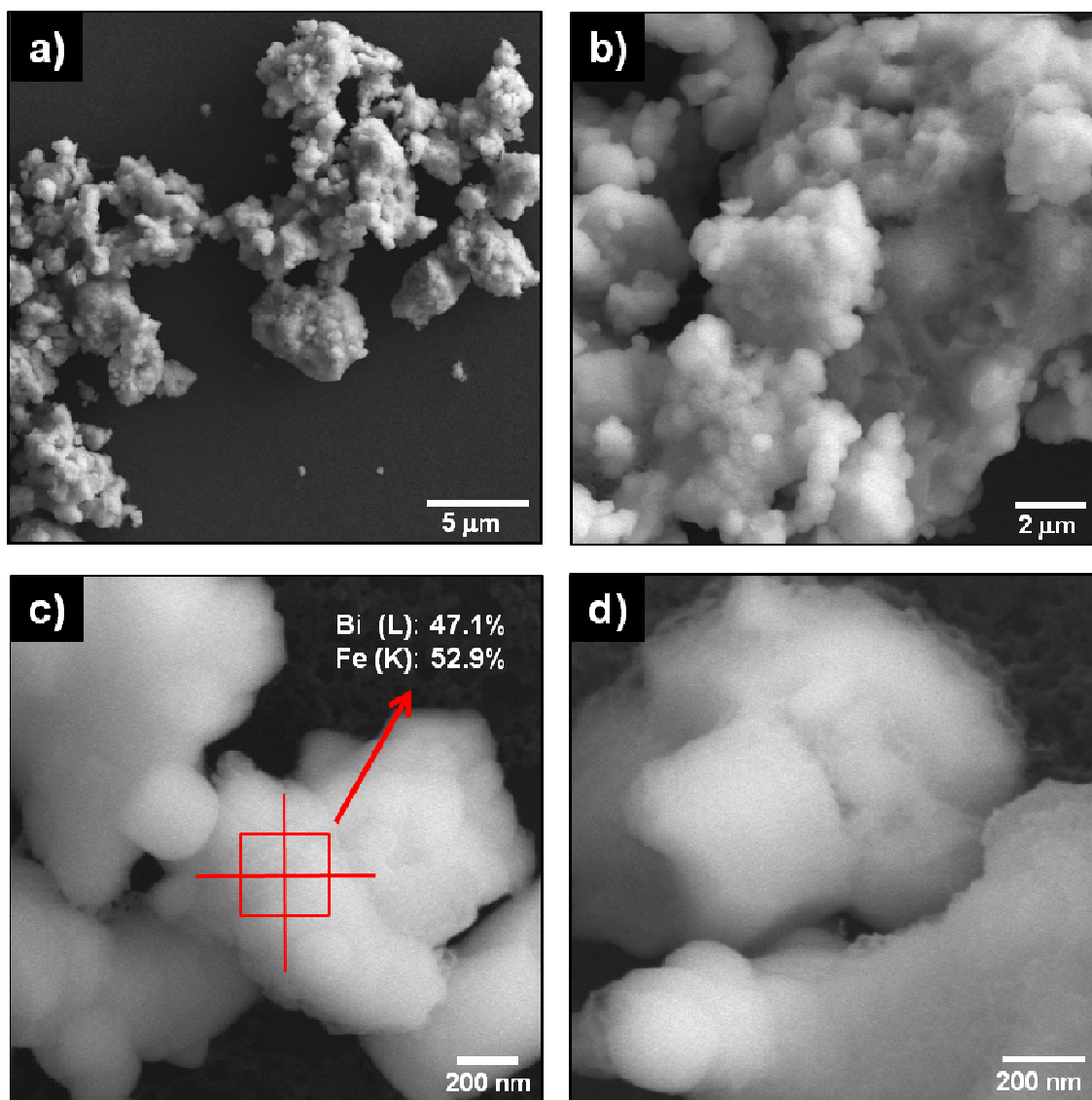


Figura 3.28 Micrografías FESEM de una muestra de BiFeO_3 obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda.

En la **figura 3.28** se presentan dos micrografías de la muestra molida durante 72 horas. Como se observa, la morfología y el tamaño de los agregados y de las partículas parece ligeramente más pequeño que para la muestra molida durante 36 horas. Al igual que para la muestra obtenida por molienda de 36 horas, los análisis EDS semicuantitativos en distintos aglomerados apuntan a una composición homogénea con un ratio $\text{Bi/Fe} \approx 1$.

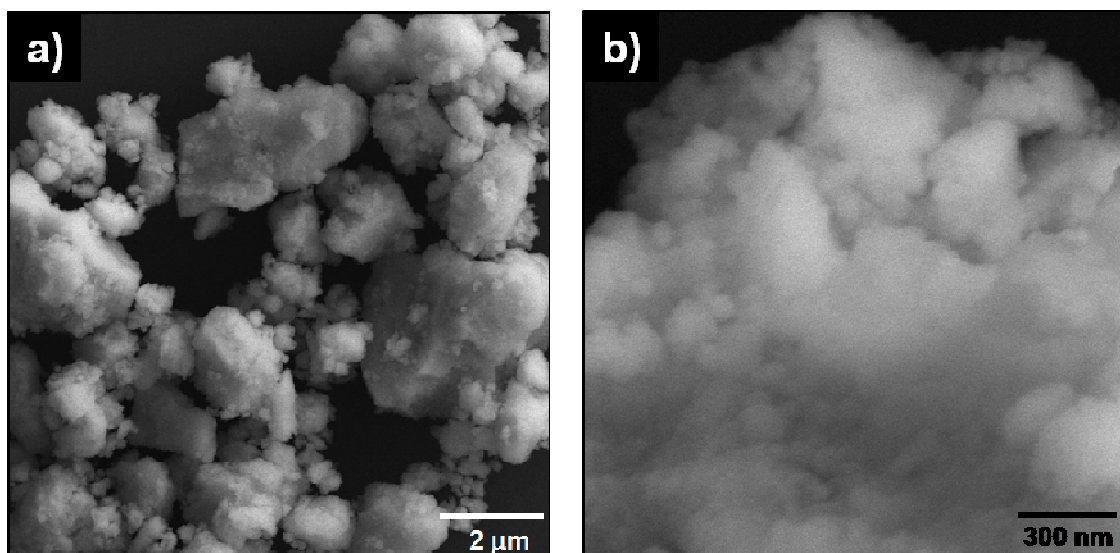


Figura 3.28 Micrografías FESEM de una muestra de BiFeO_3 obtenida por mecano-síntesis durante 72 horas de molienda.

El análisis por HRTEM de la muestra obtenida por molienda de 36 horas permitió un análisis más detallado del tamaño y la morfología de las partículas. Como se observa en las fotografías de la **figura 3.29**, las partículas con un tamaño aproximado de 50 nm presentan dominios nanocristalinos con tamaño variable entre decenas y unidades de nanómetros (**figuras 3.29.b y 3.29.d**). Las distancias entre planos cristalográficos calculadas en varios cristales, del orden de 4 Å, son similares a las obtenidas por Da Silva et al. [25] en muestras de BiFeO_3 preparadas por mecano-síntesis, y puede corresponderse con el plano cristalográfico (012) de la fase BiFeO_3 con estructura romboédrica $R3c$, $d=3.968$ Å (ICDD n° 01-071-2494).

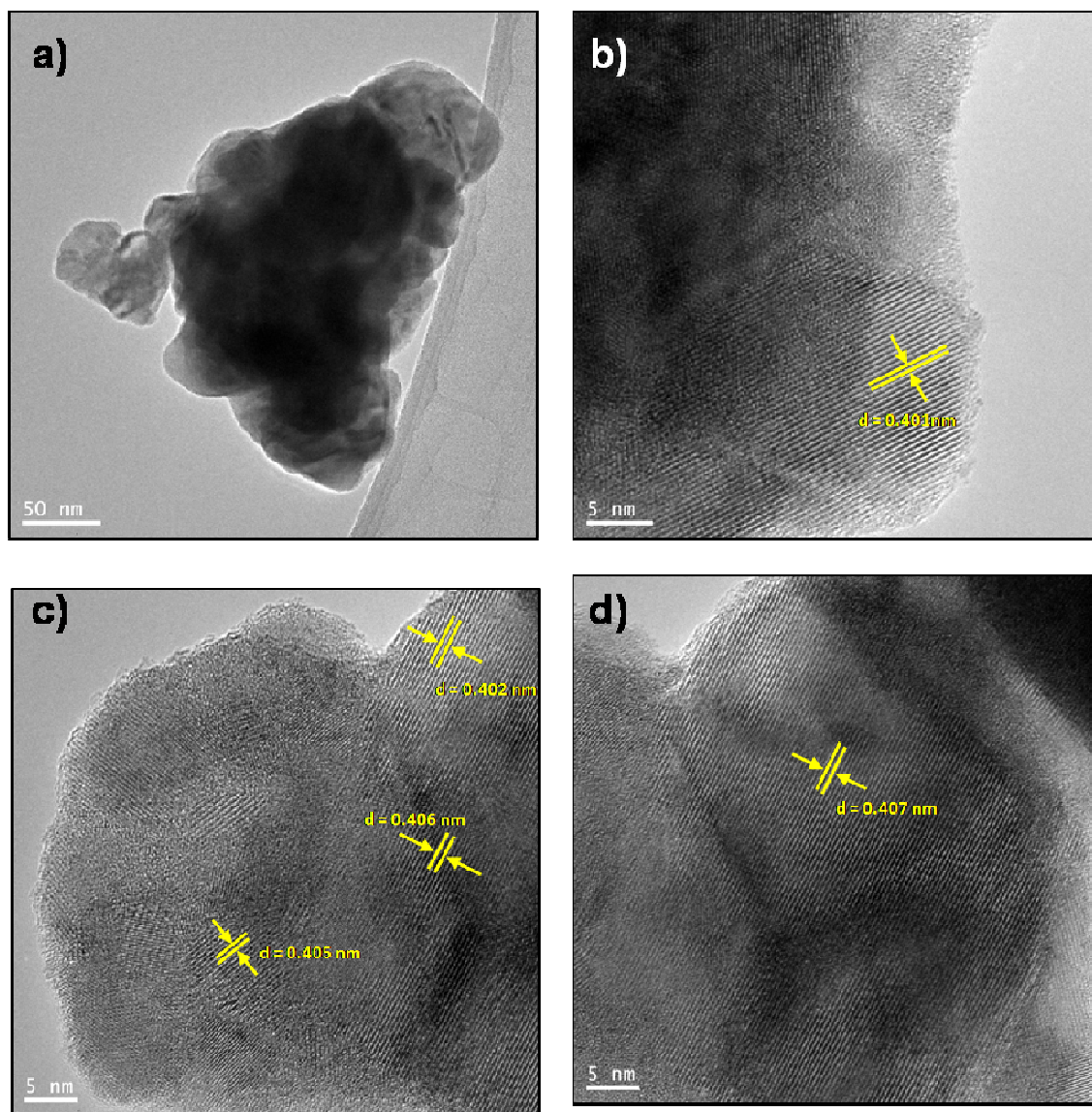


Figura 3.29 Micrografías de HRTEM de la muestra de BiFeO_3 obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda.

Además, puede observarse una capa de naturaleza amorfa rodeando las partículas policristalinas. Esta capa amorfa formada alrededor de las partículas de BiFeO_3 obtenidas por mecano-síntesis ya había sido observada por otros autores en trabajos previos en la bibliografía [25, 35]. Según estos autores, en esta capa están confinados los procesos de nucleación heterogénea y de crecimiento de las partículas de BiFeO_3 .

3.4.2 Evolución térmica del BiFeO_3 obtenido mediante mecano-síntesis

Con el fin de estudiar la estabilidad de las nanopartículas de BiFeO_3 obtenidas mediante mecano-síntesis se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas de 650 y 750 °C durante 2 horas con ciclos de calcinación estándar (esto es, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min).

En la **figura 3.30** se observan los difractogramas de Rayos X de las muestras obtenidas por moliendas de 36 y 72 horas tras los tratamientos térmicos. Excepto para la muestra obtenida por molienda de 36 horas y calcinada a 650 °C, en la que se observa una pequeña cantidad de fase silenita (**figura 3.30.a**), para el resto de los tratamientos se obtiene una fase BiFeO_3 pura a la difracción de Rayos X. El aumento de la intensidad y el estrechamiento de los picos de difracción indican el aumento de la cristalinidad de la fase BiFeO_3 formada. No obstante, en todos los difractogramas se observa una banda ancha -más o menos intensa dependiendo de las condiciones- entre los valores de 2θ de 15 a 30 ° aproximadamente. La presencia de esta banda puede indicar bien cierto grado de amorfización de la fase BiFeO_3 o bien la presencia de fases secundarias sin cristalizar.

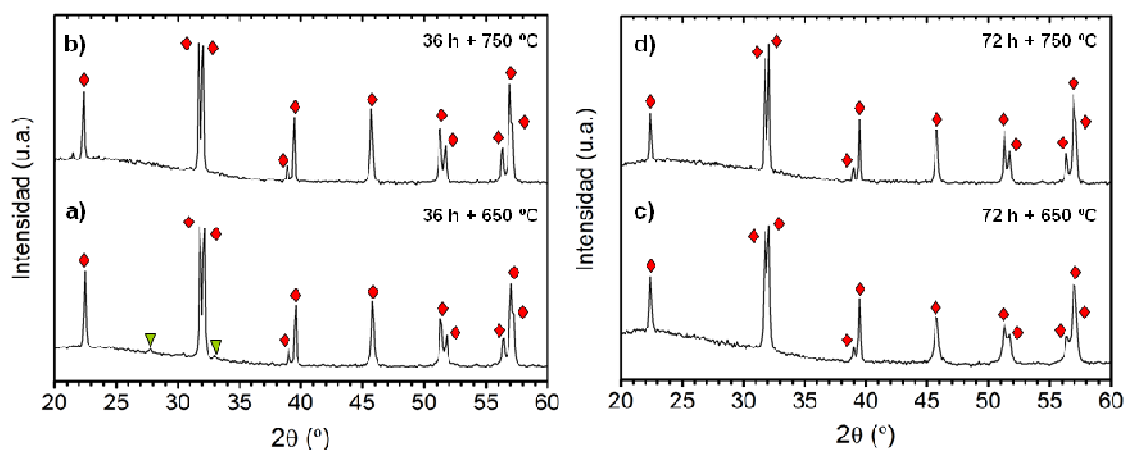


Figura 3.30 Difractogramas normalizados de Rayos X de muestras de composición BiFeO_3 obtenidas por mecano-síntesis durante tiempos de molienda de 36 y 72 horas calcinadas a 650 y 750 °C durante 2 horas. BiFeO_3 (♦) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼).

La morfología de las partículas obtenidas por molienda de 36 horas y calcinadas a 750°C se estudió mediante FESEM. Como se observa en la **figura 3.31**, las partículas presentan un tamaño variable entre los 200 y 800 nm y aparecen dispersas o formando parte de agregados de tamaño aproximado entre 0.5 y 5 μm . Para determinar la composición atómica de las partículas se realizaron análisis EDS semicuantitativos observando una proporción Bi/Fe próxima a 1.

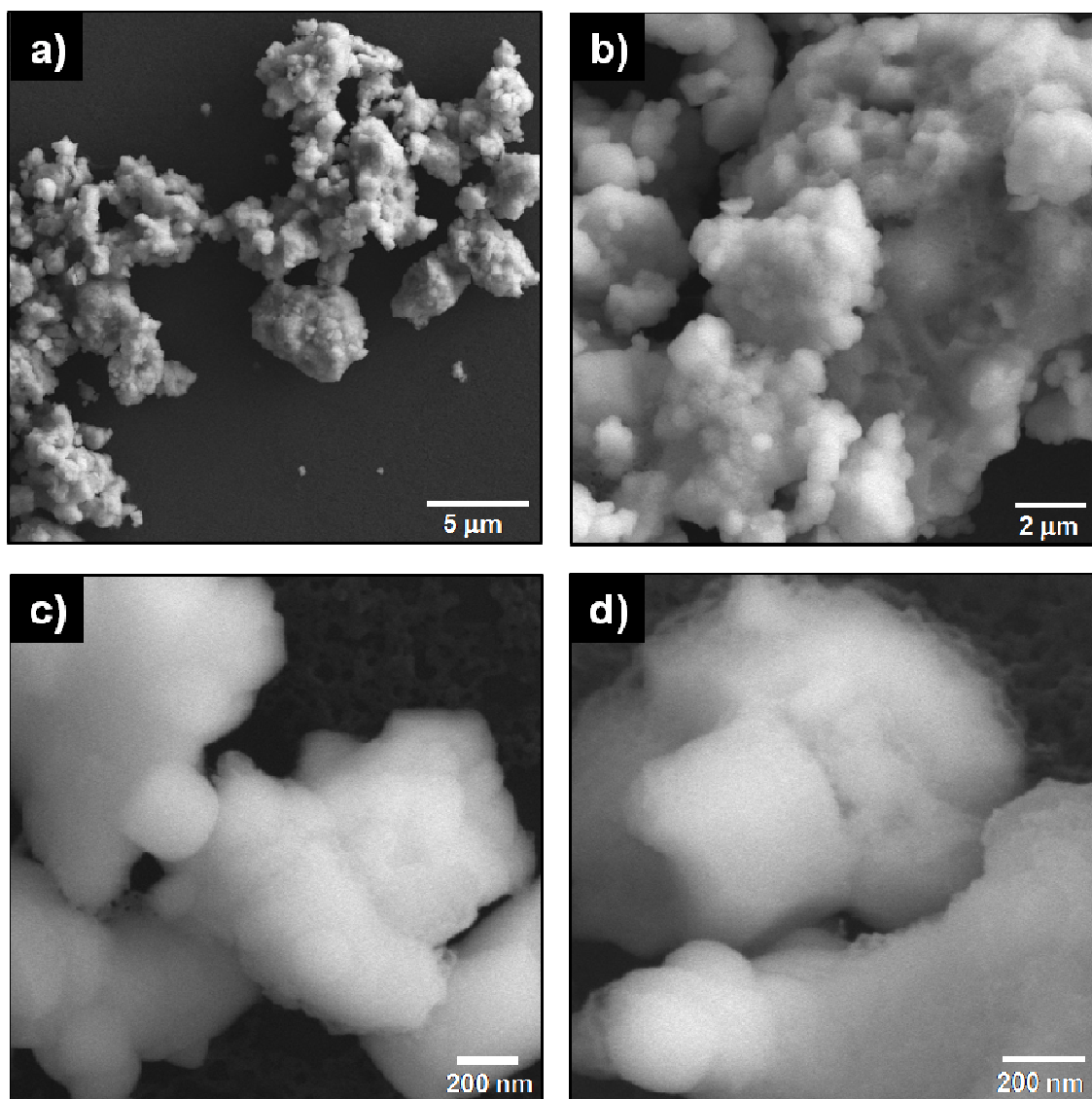


Figura 3.31 Micrografías FESEM de una muestra de BiFeO_3 obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda y cristalizada por tratamiento térmico a 750°C durante 2 horas.

Por tanto, la síntesis por activación mecanoquímica -a diferencia de la síntesis por mezcla de óxidos y coprecipitación donde en todos los ensayos realizados se observaron subproductos de las fases secundarias- permite

obtener una fase BiFeO_3 . El polvo de BiFeO_3 aparentemente puro obtenido por este método tras moliendas de 36 ó 72 horas presenta un tamaño de partícula nanométrico y cristaliza tras un tratamiento térmico a temperaturas en torno a los 700 °C para dar lugar a una fase BiFeO_3 , aunque no se descarta la presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y/o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

3.5 Conclusiones

El conjunto de resultados analizados en este capítulo indican que no es posible obtener una fase BiFeO_3 pura mediante síntesis por mezcla de óxidos. La situación final alcanzada no varía de manera significativa con el tiempo de reacción, con las velocidades de calentamiento ni con la realización de múltiples tratamientos térmicos tras la reactivación del sistema.

El mecanismo de reacción de la fase perovskita en estado sólido propuesto explica la formación de fases secundarias. Según este mecanismo en primer lugar tiene lugar la formación de la fase tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, muy similar al $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ desde el punto de vista estructural. Posteriormente, la difusión de iones Bi^{3+} en las partículas de Fe_2O_3 da lugar a la formación de la fase BiFeO_3 y, en regiones donde se alcanza la estequiometría adecuada, a la precipitación de núcleos de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ tipo mullita. Los cristales de esta fase bloquean la reacción, impidiendo que la formación de la fase BiFeO_3 se complete y resultando en una situación donde las tres fases coexisten.

El aumento de la reactividad del sistema mediante el uso de una vía de síntesis química da lugar a una mayor proporción de fases secundarias, indicando que la presencia de estas tres fases se corresponde con una situación de equilibrio.

La espectroscopía de Mössbauer de muestras de BiFeO_3 prácticamente puras indica que es posible la existencia de una pequeña fracción de Fe^{2+} en configuración de bajo espín. Así, considerando el sistema ternario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, la coexistencia de tres fases en el equilibrio indicaría que la fase BiFeO_3 en realidad podría describirse como $\text{Bi}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)\text{O}_{3-\delta}$.

El método de mecano-síntesis, que frecuentemente permite obtener fases metaestables, resulta en una fase BiFeO₃ aparentemente pura. No obstante, al someter los polvos mecano-sintetizados a un tratamiento de cristalización pueden aparecer pequeñas cantidades de la fase rica en bismuto Bi₂₅FeO₃₉.

3.6 Referencias bibliográficas:

1. ACHENBACH, G.D.; JAMES, W.J.; GERSON, R., Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 1967. **50**(8): p. 437-8.
2. HAUMONT, R. et al., Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008. **78**(13).
3. LU, J. et al., Phase equilibrium of Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system and growth of BiFeO₃ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2011. **318**(1): p. 936-941.
4. MAITRE, A.; FRANCOIS, M.; GACHON, J.C., Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004. **25**(1): p. 59-67.
5. MOROZOV, M.I.; LOMANOVA, N.A.; GUSAROV, V.V., Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2003. **73**(11): p. 1676-1680.
6. PALAI, R. et al., β -phase and β - γ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008. **77**(1).
7. SPERANSKAYA, E.I. et al., The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science*, 1966. **14**(5): p. 873-874.
8. VALANT, M.; AXELSSON, A.K.; ALFORD, N., Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**: p. 5431-5436.
9. SELBACH, S.M.; EINARSRUD, M.A.; GRANDE, T., On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(1): p. 169-173.
10. WANG, Y.P. et al., Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(10): p. 1731-1733.
11. CARVALHO, T.T.; TAVARES, P.B., Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, 2008. **62**(24): p. 3984-3986.
12. MAKOVEC, D.; KOLAR, D.; TRONTELJ, M., Sintering and microstructural development of metal oxide varistor ceramics. *Materials Research Bulletin*, 1993. **28**(8): p. 803-811.
13. PEITEADO, M.; CABALLERO, A.C.; MAKOVEC, D., Diffusion and reactivity of ZnO-MnOx system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. **180**(9): p. 2459-2464.
14. PEITEADO, M. et al., Influence of crystal structure on the CoII diffusion behavior in the Zn_{1-x}CoxO system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. **181**(9): p. 2456-2461.
15. WEST, A.R., *Basic solid state chemistry*. Second Edition ed1999: John Wiley & Sons.
16. LI, M.; MACMANUS-DRISCOLL, J.L., Phase stability, oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of BiFeO_{3- δ} . *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(25): p. 1-3.
17. PRADO-GONJAL, J. et al., Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO₃ synthesized at low temperature by a microwave-hydrothermal method. *Solid State Sciences*, 2011. **13**(11): p. 2030-2036.
18. KOZAKOV, A.T. et al., X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal (BiFeO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃), and ceramic (BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃)

- multiferroics. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2011. **184**(1-2): p. 16-23.
19. [HTTP://WWW.RSC.ORG/MEMBERSHIP/NETWORKING/INTERESTGROUPS/MOS_SBAUERSPECT/INTROPART1.ASP](http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/mos_sbauerspect/intropart1.asp), Introduction to Mössbauer Spectroscopy.
20. MENIL, F., Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow \text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1985. **46**(7): p. 763-789.
21. FISCHER, P. et al., Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1980. **13**(10): p. 1931-1940.
22. POKATILOV, V.S.; SIGOV, A.S.; KONOVALOVA, A.O., NMR and Mössbauer study of multiferroic BiFeO_3 . *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010. **74**(3): p. 347-351.
23. BLAAUW, C.; VAN DER WOUDE, F., Magnetic and structural properties of BiFeO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1973. **6**(8): p. 1422-1431.
24. DE SITTER, J. et al., On the Mossbauer parameters in BiFeO_3 . *Solid State Communications*, 1976. **18**(5): p. 645-646.
25. DA SILVA, K.L. et al., Mechanothesized BiFeO_3 nanoparticles with highly reactive surface and enhanced magnetization. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(15): p. 7209-7217.
26. KUMAR, M.; YADAV, K.L.; VARMA, G.D., Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO_3 ceramics. *Materials Letters*, 2008. **62**(8-9): p. 1159-1161.
27. LIU, H. et al., Dielectric and ferroelectric properties of BiFeO_3 ceramics sintered in different atmospheres. *Ceramics International*, 2012.
28. BERNARDO, M.S. et al., Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 . *Journal of the European Ceramic Society*, 2011. **31**(16): p. 3047-3053.
29. PALCUT, M.; WIJK, K.; GRANDE, T., Cation self-diffusion and nonstoichiometry of lanthanum manganite studied by diffusion couple measurements. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(2): p. 813-822.
30. NIEPCE, J.C.; THOMAS, G., About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial consequences. *Solid State Ionics*, 1990. **43**: p. 69-76.
31. CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U., *The iron oxides*. 2nd ed, ed. Wiley-VCH2003, Weinheim.
32. RAHAMAN, N., *Ceramic Processing*2007: CRC/Taylor & Francis.
33. KONG, L.B. et al., Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*, 2008. **53**(2): p. 207-322.
34. CORREAS, C.; HUNGRÍA, T.; CASTRO, A., Mechanoynthesis of the whole $x\text{BiFeO}_3$ -(1 - X) PbTiO_3 multiferroic system: Structural characterization and study of phase transitions. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(9): p. 3125-3132.
35. SZAFRANIAK, I. et al., Characterization of BiFeO_3 nanopowder obtained by mechanochemical synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(13-15): p. 4399-4402.

CAPÍTULO 4:

Síntesis de BiFeO_3

dopado con Ti^{4+} , Nb^{5+} o W^{6+}

4.1 Introducción

En vista de la dificultad de estabilizar una fase BiFeO_3 pura, en la bibliografía se encuentran diversos trabajos que tratan de estabilizar la estructura perovskita por sustitución parcial con distintos iones en las posiciones A o B [1-3]. Además, la modificación de la estructura del BiFeO_3 con un dopante tiene por objeto la mejora de las propiedades de los materiales finales. Dado que el BiFeO_3 es un semiconductor de tipo p [4], la posibilidad de estabilizar la perovskita con un dopante donador podría suponer la ventaja adicional de disminuir su conductividad eléctrica [5].

No obstante, es fácil que muchos dopantes interaccionen con las fases secundarias en vez de incorporarse exclusivamente a la estructura del BiFeO_3 [6]. Como consecuencia, el dopado de la ferrita de bismuto resulta en muchas ocasiones en materiales con una elevada proporción de fases secundarias [7-9]. Muchos trabajos afirman cambios en las propiedades magnetoelectricas del BiFeO_3 mediante el dopado, pero muy pocos de ellos describen de una manera rigurosa los cambios estructurales y microestructurales producidos como consecuencia de la adición de un tercer componente. De hecho, algunas de las propiedades observadas en materiales de BiFeO_3 dopados son consecuencia de la presencia de fases secundarias. Por ejemplo, Azough *et al.* [10] comprueban que el ferromagnetismo observado en muestras de BiFeO_3 tras la adición de CoO o NiO está ocasionado por nanopartículas de CoFe_2O_4 o NiFe_2O_4 respectivamente, en vez de por la fase perovskita mayoritaria. En consecuencia los resultados presentados en distintos trabajos son en muchos casos contradictorios y cómo estabilizar la fase BiFeO_3 con un comportamiento multiferroico mejorado sigue siendo objeto de controversia.

En la bibliografía se ha propuesto que dopantes donores como Ti^{4+} , Nb^{5+} o W^{6+} pueden mejorar las propiedades ferroeléctricas de los materiales de BiFeO_3 [8, 11-16]. En coordinación octaédrica, sus radios iónicos (0.605, 0.64 y 0.60 Å respectivamente) son próximos al radio iónico del Fe^{3+} en configuración de alto espín [17] (0.645 Å) por lo que estos iones podrían incorporarse en las posiciones B de la estructura perovskita sustituyendo a los iones Fe^{3+} . Dado su mayor estado de oxidación con respecto al Fe(III) , la sustitución implicaría algún mecanismo de compensación de carga.

Sin embargo, la posibilidad de estabilizar la fase BiFeO_3 por sustitución con estos iones no está clara y los cambios estructurales que estos dopantes producen en los materiales de BiFeO_3 no están correctamente descritos en la bibliografía.

Dentro de este contexto, en este capítulo se aborda un estudio sistemático de la evolución del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modificado con TiO_2 , Nb_2O_5 o WO_3 . La cantidad de cationes de dopante añadido fue de un 5 % atómico con respecto al hierro en todos los casos, es decir, un 1 % atómico sobre toda la composición. Esta cantidad que se estableció en base a trabajos anteriores en la bibliografía sobre BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} o con otros cationes

[18-20], por ser adecuada para poder modificar las características de la fase BiFeO_3 sin llegar a modificar totalmente su estructura.

4.2 Síntesis de BiFeO_3 dopado con Ti^{4+}

4.2.1 Síntesis de $\text{Bi}(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$ por vía de mezcla de óxidos.

El ATD-TG de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ con composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$ (*BFT*) (**figura 4.1**) muestra pérdidas de masa del orden del 4 % hasta los 500 °C aproximadamente asociadas con los picos exotérmico y endotérmico observados en la curva del ATD en torno a 250 y 375 °C respectivamente, que se atribuyen a la eliminación del dispersante usado durante la molienda. Por otra parte, la curva del ATD también muestra indicios de un pequeño pico endotérmico a 463 °C que podría ser indicativo del comienzo de la reacción. A 824 °C se observa un pico endotérmico probablemente asociado con la transformación de la estructura ferroeléctrica a la paraeléctrica del BiFeO_3 , observada a 822 °C en la composición sin dopar.

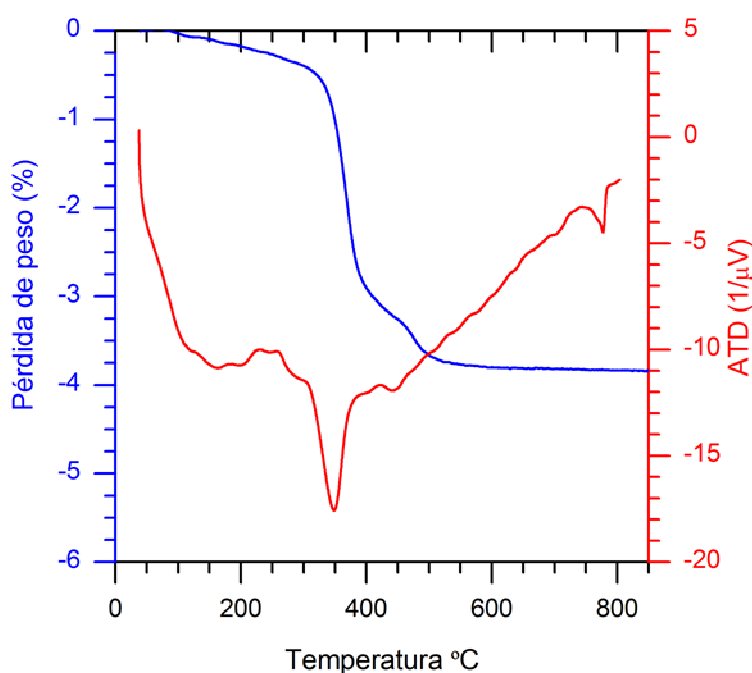


Figura 4.1 Análisis termogravimétrico-termodiferencial de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ registrado a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Siguiendo un procedimiento similar al llevado a cabo en la composición sin dopar (**capítulo 3**), se estudió la formación de la fase BiFeO_3 en presencia de Ti^{4+} mediante el análisis por difracción de rayos X de muestras tratadas a distintas temperaturas (entre 650 y 800 °C) durante 2 horas. Como se observa en la **figura 4.2**, la evolución de fases con el tratamiento térmico es similar a la composición sin dopar (**figura 3.3**), aunque tiene lugar a temperaturas aproximadamente 50 °C superiores. En este caso, a 650 °C se observa la formación de una pequeña cantidad de la fase BiFeO_3 , aunque la fase mayoritaria es la fase rica en bismuto de tipo silenita. El aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la proporción de fase BiFeO_3 obteniéndose una fase prácticamente pura en los tratamientos térmicos realizados a 800 °C, aunque de nuevo se detectan trazas de la fase de tipo silenita.

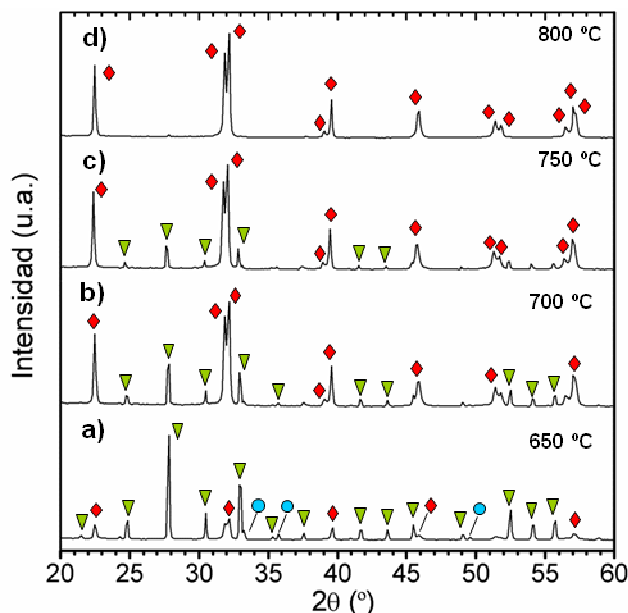


Figura 4.2 Difractogramas de Rayos X normalizados de las muestras de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinadas a distintas temperaturas (650-800 °C). Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: Fe_2O_3 (●), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼) y BiFeO_3 (◆).

Para el estudio de la incorporación del Ti^{4+} se analizó mediante FESEM-EDS una muestra compactada en forma de pastilla y calcinada a 650 °C durante dos horas. Los resultados de los análisis cualitativos de EDS indican que, a esta temperatura, el titanio se localiza principalmente en las zonas ricas en bismuto (**figura 4.3**) lo que parece indicar una primera incorporación

de los iones Ti^{4+} en la fase rica en bismuto de tipo silenita detectada mediante DRX.

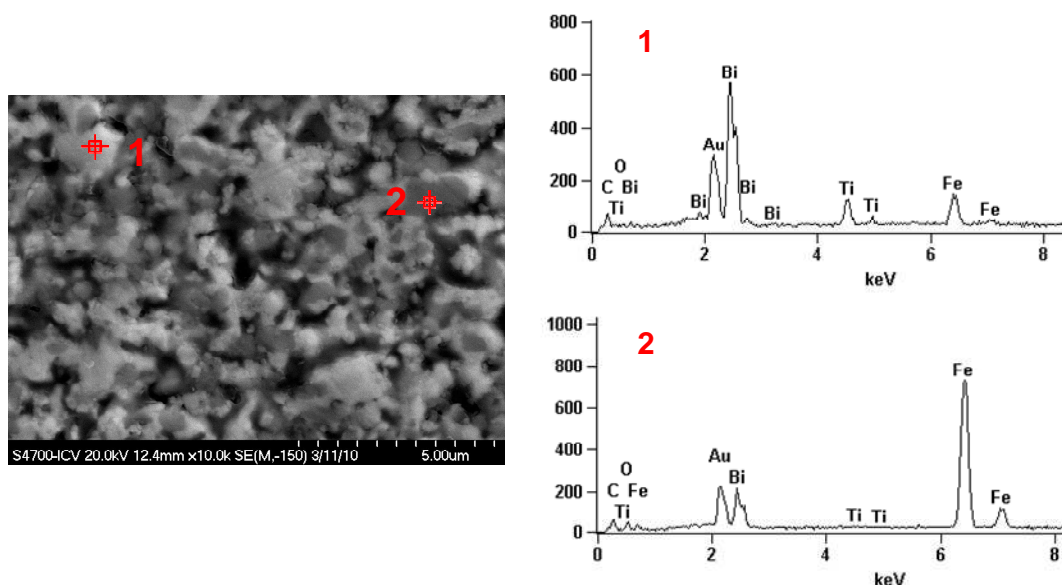


Figura 4.3 Micrografía FESEM de una muestra en forma de pastilla calcinada a 650°C durante 2 horas y resultados de los análisis cualitativos de EDS en una zona rica en bismuto (1) y en una zona rica en hierro (2).

Según se observaba en los resultados de los análisis mediante difracción de rayos X presentados en la **figura 4.2**, esta fase evoluciona con la temperatura para dar lugar a una fase BiFeO_3 prácticamente pura. Por tanto, los iones Ti^{4+} incorporados en primer lugar en la fase rica en bismuto, deben incorporarse posteriormente a la fase BiFeO_3 formada.

Para el estudio de las características morfológicas y estructurales polvo de *BFT* obtenido por mezcla de óxidos, se procedió a la caracterización de muestras obtenidas en condiciones que permitían la obtención de una fase BiFeO_3 prácticamente pura para esta composición, en concreto, por calcinación a 800°C durante 2 horas. Esta caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de FESEM, HRTEM, DRX y Espectroscopía Raman.

Las micrografías de FESEM del polvo cerámico modificado con titanio (**figura 4.4**) muestran partículas con morfología esférica de un tamaño aproximado de 300 nm, así como la presencia de algunos aglomerados. En comparación con la morfología de las partículas de la composición sin dopar vista en el capítulo anterior (**figuras 3.4 y 3.6**), la adición de Ti^{4+} da lugar a una disminución del tamaño de partícula y mejora la homogeneidad del polvo.

Los análisis de EDS semicuantitativos realizados en distintos puntos de la muestra indicaron una composición coincidente con la composición nominal ($\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$), aunque debido al reducido tamaño de las partículas la resolución espacial del EDS en FESEM no permite el análisis composicional de las partículas individuales. No se observaron partículas correspondientes a segundas fases –fácilmente observables en los polvos calcinados de la composición sin dopar obtenida por mezcla de óxidos- lo que sugiere una estabilización de la fase BiFeO_3 con la adición de una pequeña cantidad de titanio.

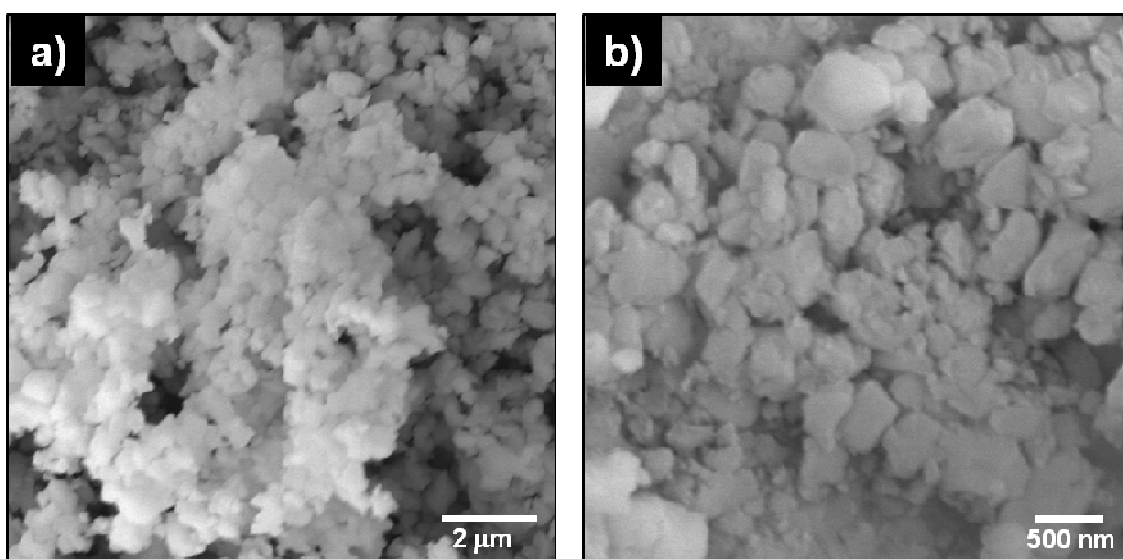


Figura 4.4 Micrografías FESEM del polvo de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$ calcinado a 800°C durante 2 horas.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) permite observar que las partículas observadas mediante FESEM son en realidad agregados de partículas más pequeñas. En estas micrografías (**figura 4.5**) se aprecian un gran número de partículas de tamaño inferior a 100 nm e incluso inferior a 50 nm. Además, una mayor magnificación (**figura 4.5.b**) muestra dominios monocristalinos con un tamaño en el orden de decenas de nanómetros. Los análisis de EDS en TEM realizados en diferentes puntos de la muestra indican una composición de nuevo coincidente con la composición nominal que sugiere que los iones Ti^{4+} añadidos se incorporan a la estructura del BiFeO_3 .

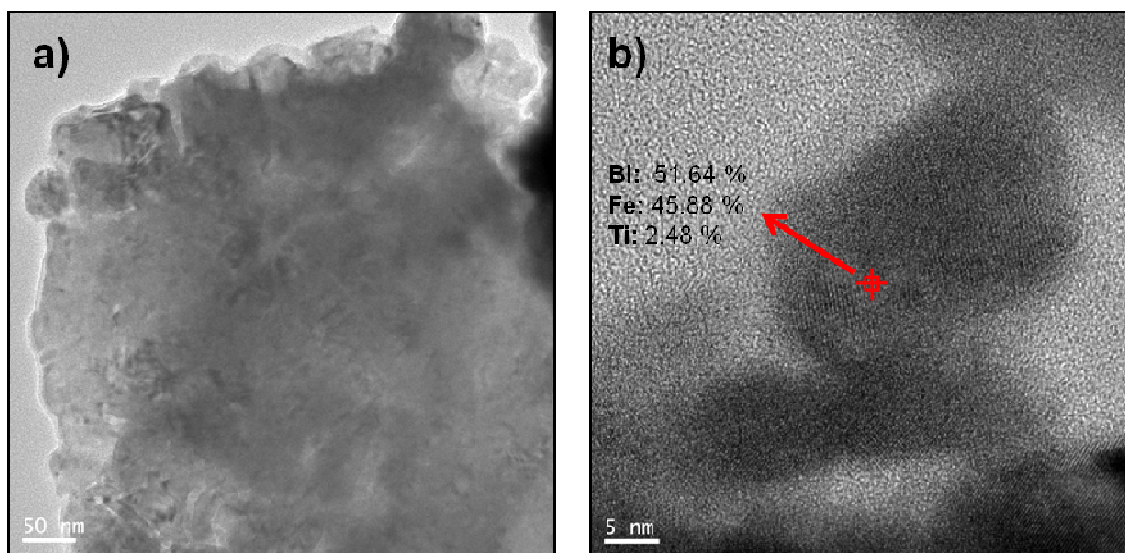


Figura 4.5 Fotografías de HRTEM del polvo de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ calcinado a 800°C durante 2 horas.

Los difractogramas de rayos X del polvo de composición *BFT* muestran un desplazamiento de los picos de difracción respecto a los difractogramas de rayos X del polvo de la composición sin dopar usada como referencia. En vista de estos desplazamientos se calcularon los parámetros de red usando el programa FullProf [21] y ajustando el perfil de difracción con el método de LeBail (**figura 4.6**) en el que, como se explicó en el **capítulo 2**, sólo se refinan las posiciones y la forma de los picos y no las intensidades. Los valores obtenidos son de $a=b= 5.580(1) \text{ \AA}$, $c=13.848(6) \text{ \AA}$ y $V = 373.4 \text{ \AA}^3$. La comparación de estos valores con los obtenidos para una muestra de composición sin dopar calcinada en las mismas condiciones - 800°C durante 2 horas- (**tabla 4.1**) indica una contracción del volumen la celda unidad con la adición de titanio, que presenta valores más similares a los observados en la composición sin dopar tras la calcinación a menores temperaturas.

Además, los picos de difracción para la muestra con titanio muestran un ensanchamiento respecto a los picos de la composición sin dopar. El tamaño de cristal, calculado usando la ecuación de Scherrer sobre el pico (110), es de unos 35 nm, mucho menor que en la composición sin dopar cuyo tamaño de cristal es demasiado elevado para poder ser estimado por este método.

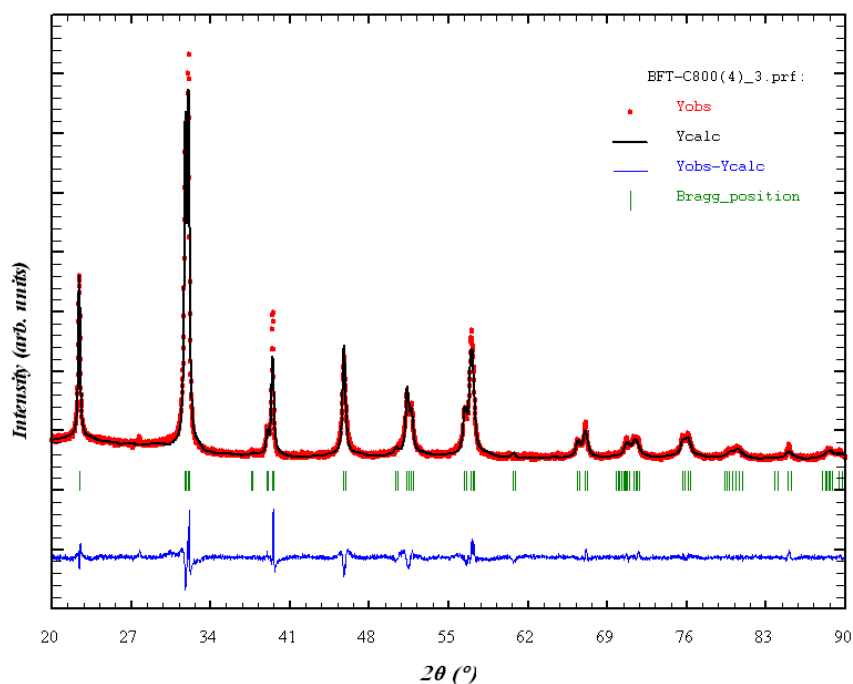


Figura 4.6 Difractograma de Rayos X y refinamiento de los parámetros de red por el método de LeBail para la muestra de BFT obtenida por mezcla de óxidos y calcinación a 800 °C durante 2 horas.

Composición	Síntesis	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ^2
BiFeO ₃	Mezcla óxidos (750°C)	5.5771(4)	13.866(2)	373.52(7)	33.8	10.9	5.92	3.36
BiFeO ₃	Mezcla óxidos (800°C)	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02
BiFe _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	Mezcla óxidos (800°C)	5.580(1)	13.848(6)	373.4(1)	22.3	17.1	8.32	4.21

Tabla 4.1 Valores de los parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los refinamientos.

Con objeto de confirmar la presencia de titanio como dopante dentro de la red de la perovskita se registraron los espectros de Raman a 93 K de la muestra sin dopar calcinada a 750 °C y dopada con Ti calcinada a 800 °C. La elección de estas muestras, cuyos parámetros de red son más similares (**tabla 4.1**), minimiza las variaciones del espectro Raman como consecuencia de los cambios de los parámetros de red, poniendo de manifiesto otros efectos producidos por la presencia de Ti⁴⁺ en la estructura. En los espectros de ambos productos (**Figura 4.7**) se observan la presencia de las bandas correspondientes a la fase BiFeO₃ con estructura perovskita, junto con bandas

adicionales probablemente debidas a la presencia de fases secundarias en ambas composiciones.

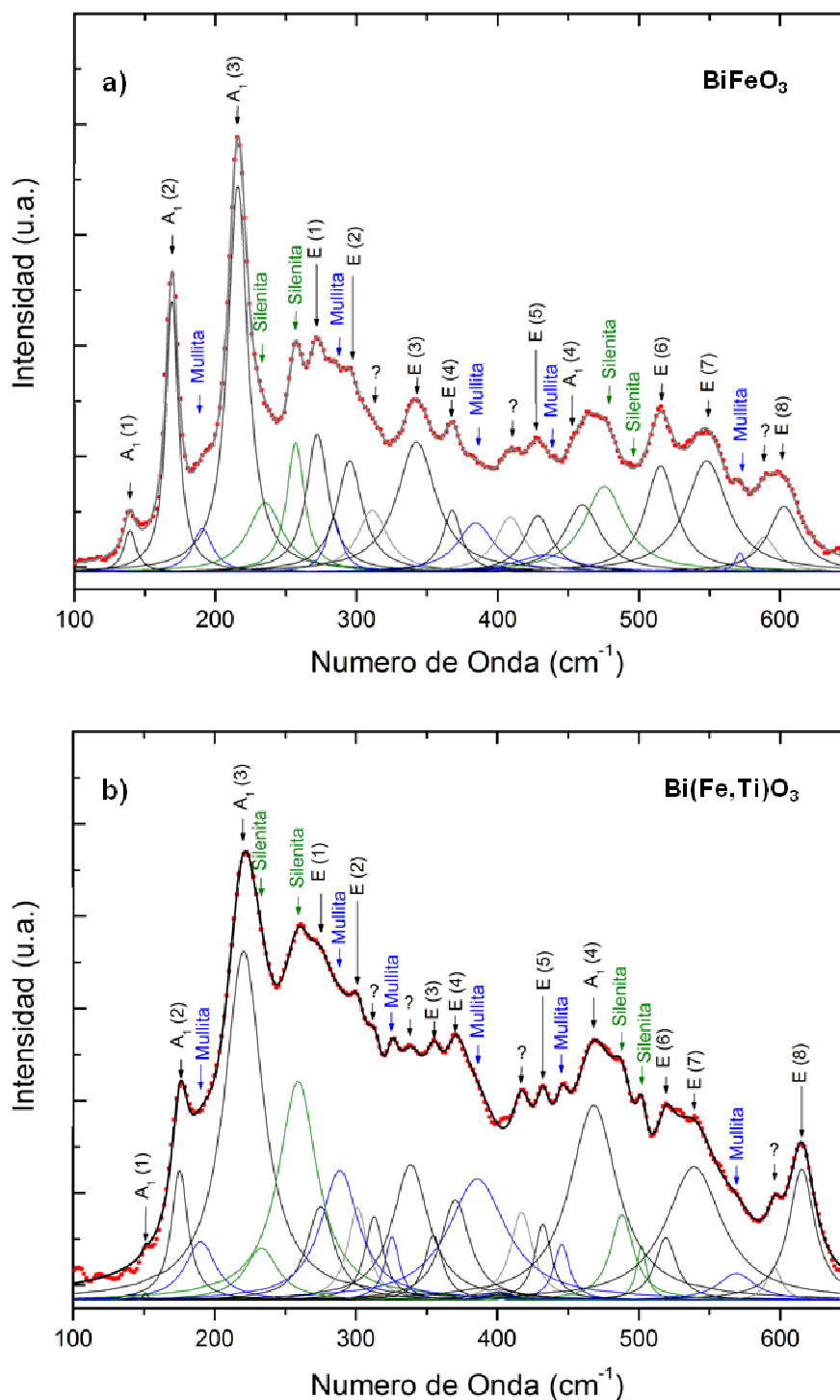


Figura 4.7 Espectros Raman (experimental -puntos rojos- y ajuste -líneas sólidas-) de las muestras de composición BiFeO_3 (a) y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (b) obtenidas por mezcla de óxidos y calcinación a 750 y 800 °C respectivamente registrados a 93 K. Sobre las bandas Raman se indica la asignación correspondiente según la **tabla 4.2**.

Dado que no existen datos publicados en la bibliografía sobre el espectro Raman correspondiente a la fase rica en bismuto, presente en las muestras de ambas composiciones, para la correcta identificación de las bandas adicionales observadas se procedió al análisis mediante micro-Raman de una muestra de composición BiFeO_3 calcinada en forma de pastilla a 750°C durante tiempos prolongados ya analizada anteriormente por FESEM, donde se detectó la presencia de ambas fases secundarias tipo silenita y tipo mullita (**figura 3.7**). En la **figura 4.8** se muestra una micrografía de esta muestra junto con los espectros Raman correspondientes a ambas fases secundarias, en el caso de la fase silenita las bandas de esta fase van acompañadas de las bandas de la fase BiFeO_3 ya que debido al pequeño tamaño de los granos de silenita no fue posible el registro de la fase aislada.

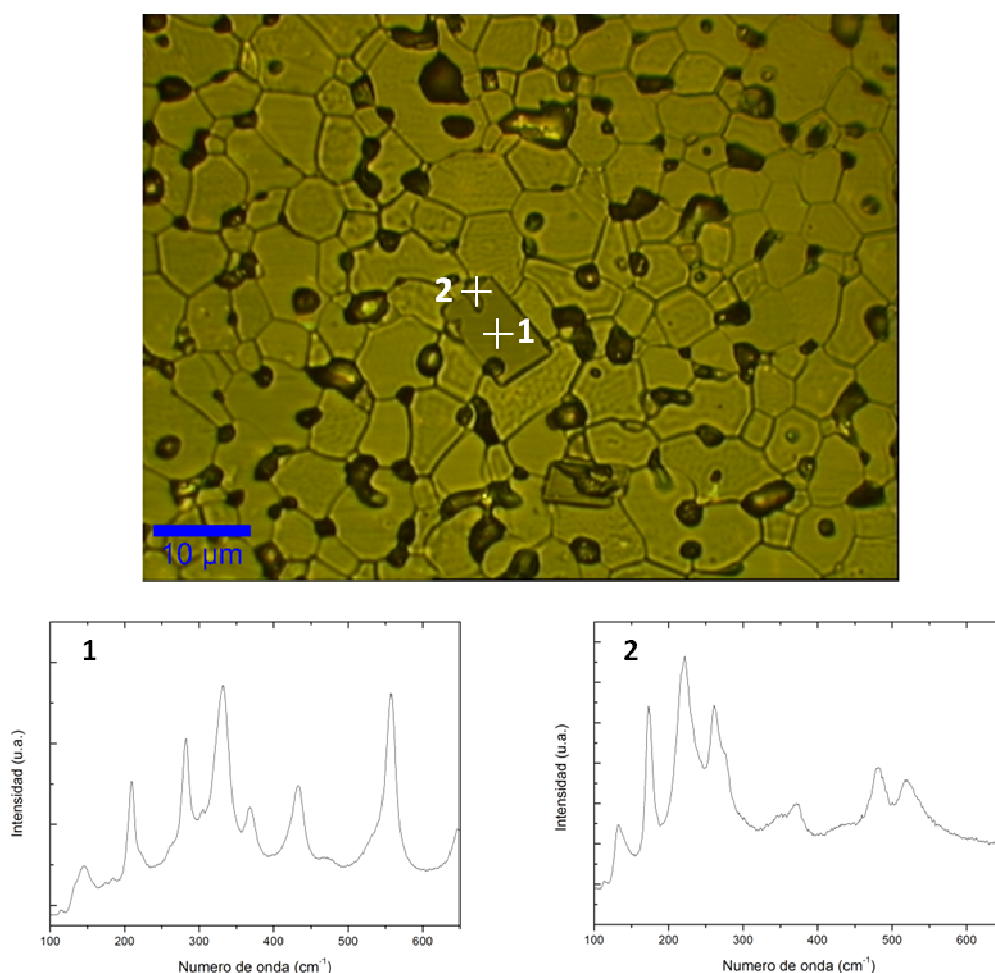


Figura 4.8 MicroRaman de una muestra de composición BiFeO_3 donde se observan los espectros correspondientes a las fases secundarias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (de estructura tipo mullita) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (de estructura tipo silenita).

Una vez estudiados los espectros Raman correspondientes a las distintas fases habitualmente presentes en nuestros materiales, se procedió a la evaluación de los espectros Raman registrados para las muestras de *BF* y *BFT*.

Modo Raman	BiFeO_3	Bi(Fe,Ti)O_3
A1 (1)	139	151
A1 (2)	169	175
Mullita	191	190
A1 (3)	216	220
Silenita	235	233
Silenita	257	259
E (1)	272	275
Mullita	284	288
E (2)	295	301
???	311	313
Mullita	325	325
???	--	339
E (3)	342	355
E (4)	368	370
Mullita	384	386
???	409	417
E (5)	429	432
Mullita	434	445
A1 (4)	460	468
Silenita	476	488
Silenita	--	502
E (6)	515	519
E (7)	548	539
Mullita	572	569
???	589	596
E (8)	603	615

Tabla 4.2 Comparación entre los modos Raman (número de onda, cm^{-1}) observados en los espectros registrados para muestras de composición BiFeO_3 y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ obtenidas por mezcla de óxidos y calcinación a 750 y 800 °C respectivamente. Los modos Raman resaltados en negrita son los que experimentan un mayor desplazamiento con el dopado con titanio.

En la **tabla 4.2** se recogen los datos correspondientes a las bandas observadas en ambos casos. Aunque la identificación y asignación de los modos activos en Raman para la fase BiFeO_3 ha sido ampliamente estudiada por distintos autores [22-29], la asignación de los modos es un tema sujeto a mucha controversia[22, 23]. En este trabajo la asignación de los modos activos

en Raman de la fase BiFeO_3 se ha efectuado en base a las propuestas de Porporati et. al.^[27], Rout et. al.^[28] y Kothari et al.^[29].

Tas la asignación de las bandas de las distintas fases, la comparación de los espectros de ambas muestras (**figura 4.9**) pone de manifiesto los siguientes hechos:

- i. Las bandas correspondientes tanto a la fase de estructura perovskita como a las correspondientes a las fases secundarias de la muestra dopada con Ti^{4+} se desplazan con respecto a las del material sin dopar, lo que implica un cambio en de la estructura de dichas fases indicando que el titanio se incorpora como dopante dentro de la estructura de la fase perovskita y, probablemente, también dentro de la estructura de las fases secundarias. Aunque la espectroscopía Raman ha sido empleada en varias ocasiones en la bibliografía para la determinación de la incorporación de un dopante en la estructura de la fase BiFeO_3 ^[23, 30-33], nunca antes se había observado el desplazamiento de las bandas Raman correspondientes a las fases secundarias. En el caso de las bandas de la fase BiFeO_3 , este desplazamiento no afecta a todos los modos por igual, pero debido a la complejidad de la estructura no ha sido posible establecer una relación entre los modos afectados y la distorsión producida por la entrada del dopante tal y como se ha propuesto recientemente para BiFeO_3 dopado en posiciones A con iones isovalentes ^[23].
- ii. La relación de intensidades de las bandas correspondientes a la fase BiFeO_3 en la muestra dopada varía con respecto a la muestra sin dopar. La intensidad de los espectros Raman depende de distintos parámetros como la naturaleza iónica covalente, la estructura de bandas o la inserción electrónica. Por tanto, esta variación puede atribuirse a los cambios producidos por la entrada de los iones Ti^{4+} dentro de la estructura ^[23], aparte de a la disminución del tamaño del cristal observado por DRX ^[34].

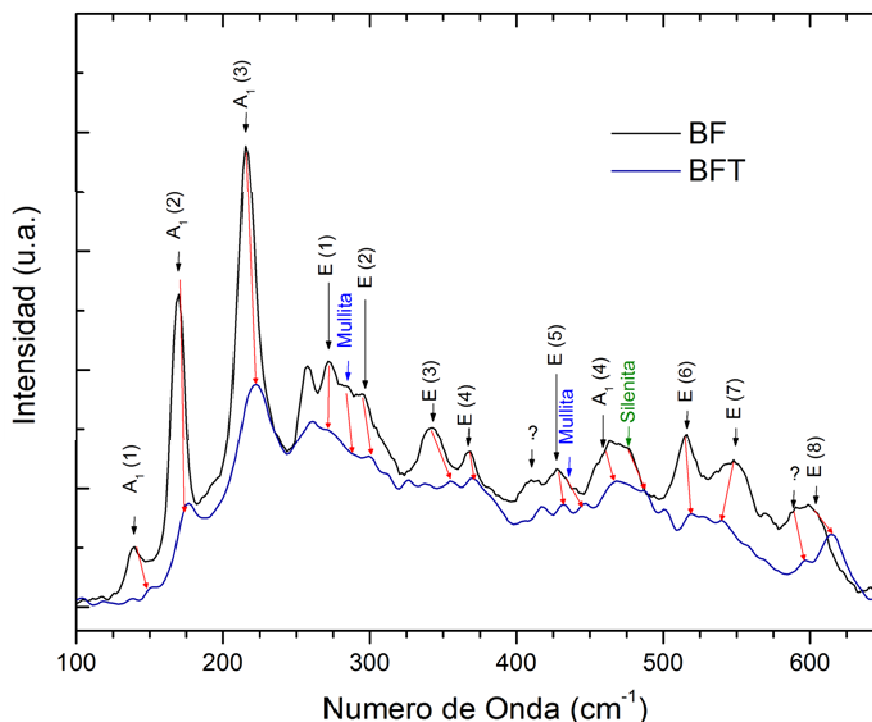


Figura 4.9 Comparación espectros Raman a 93 K del polvo de composición BiFeO_3 y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$ obtenidas por mezcla de óxidos y calcinación a 750 y 800 °C respectivamente. Las flechas rojas indican el desplazamiento de las bandas de los distintos modos Raman con el dopado con titanio.

En resumen, los resultados expuestos en este apartado demuestran que es posible la síntesis de BiFeO_3 dopado con titanio mediante un procedimiento de mezcla de óxidos, aunque su incorporación en esta fase es solo parcial. Además, la adición de Ti^{4+} parece reducir la presencia de fases secundarias y provoca una reducción del tamaño de las partículas y mejora su homogeneidad del material. Por tanto, podemos concluir de estos resultados que el titanio es un buen candidato para ser añadido como dopante en los materiales de BiFeO_3 en pro de favorecer la estabilización de la fase perovskita y mejorar las propiedades de los materiales finales de cara a sus posibles aplicaciones prácticas.

4.3 Síntesis de BiFeO_3 dopado con Nb^{5+} .

4.3.1 Síntesis de $\text{Bi}(\text{Fe,Nb})\text{O}_3$ por vía de mezcla de óxidos.

El ATD-TG de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ con composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ (*BFN*) (**figura 4.7**) muestra pérdidas de masa e intercambios de calor hasta temperaturas del orden de 500 °C asociadas con la eliminación de los aditivos orgánicos usados para la optimización de la molienda. A mayores temperaturas no se registran pérdidas de masa y la curva del ATD no muestra cambios significativos hasta los 800 °C, donde se registra un pico endotérmico agudo seguido de un segundo pico, también endotérmico aunque más ancho, a 829 °C. En vista de lo observado para las anteriores composiciones, el segundo de estos picos debe corresponderse a la transformación de la fase $\alpha \rightarrow \beta$ de la fase BiFeO_3 , mientras que el observado a 800 °C puede deberse a una fusión, probablemente de la fase rica en bismuto de tipo silenita, con punto de fusión en torno a dichas temperaturas [35-37].

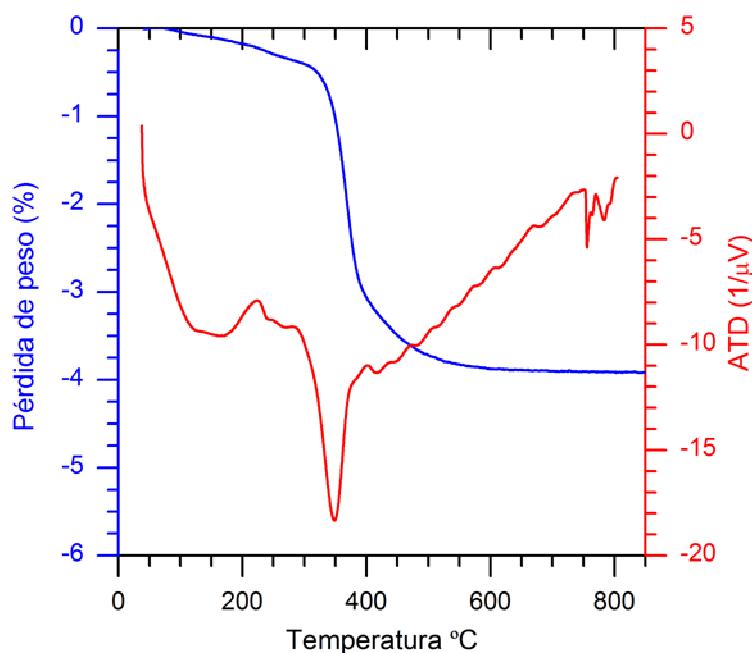


Figura 4.10 Análisis termogravimétrico-termodiferencial de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$) registrado a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

En la **figura 4.11** se observan los difractogramas de rayos X de las muestras de composición *BFN* calcinadas a distintas temperaturas durante 2

horas. Para esta composición los difractogramas de Rayos X apuntan a un camino de reacción diferente a la composición sin dopar o a la dopada con Ti^{4+} .

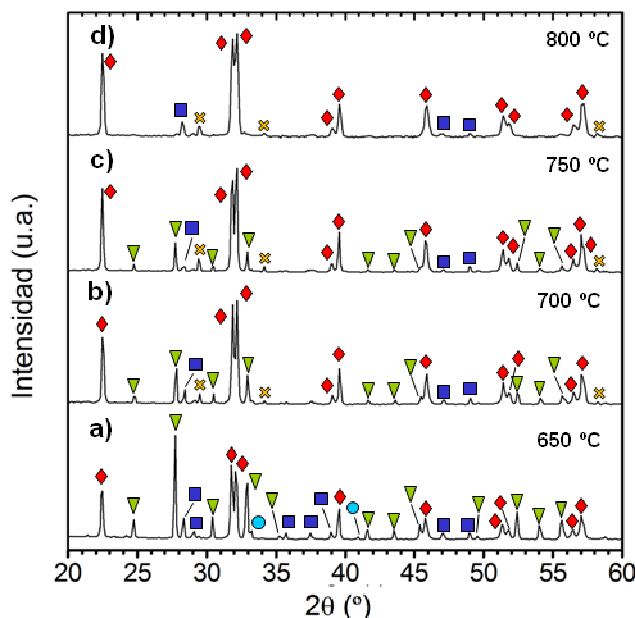


Figura 4.11 Difractogramas de Rayos X normalizados de las muestras de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ calcinadas a distintas temperaturas (650-800°C). Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (∇), Fe_2O_3 (\bullet), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (\blacksquare), BiFeO_3 (\blacklozenge) y pirocloro de Bi-Nb (\times).

En el difractograma de la muestra calcinada a 650 °C, además de la fase tipo silenita y la fase BiFeO_3 observadas en ausencia de dopante, aparecen también pequeñas cantidades de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ tipo mullita. El hecho de que esta fase rica en hierro no se detectara en las composiciones estudiadas anteriormente en condiciones similares sugiere que la presencia de iones Nb^{5+} favorece su formación.

El aumento de la temperatura hasta los 700 °C da lugar a una disminución de la proporción de las fases silenita y mullita y a un aumento de la proporción de la fase BiFeO_3 así como de una nueva fase no observada en las anteriores composiciones cuyos picos de difracción parecen apuntar a una estructura de tipo pirocloro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [38, 39]. En el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ varios trabajos encontrados en la bibliografía describen una región de solución sólida extensa de pirocloros $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ con estequiometrías deficientes en bismuto, que ocupan las posiciones A de la estructura, y iones Fe^{3+} , Fe^{2+} y

Nb^{5+} ocupando las posiciones B [40-42]. En concreto, los picos de difracción observados experimentalmente para esta fase, parecen coincidir con los del pirocloro de composición $\text{Bi}_{1.89}\text{Fe}_{1.16}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{6.95}$ descrito por Miiller et al. [42].

Como se aprecia en la ampliación del difractograma en el rango de $2\theta = 20\text{-}35^\circ$ presentada en la **figura 4.12**, un aumento aún mayor de la temperatura da lugar a una mayor proporción de esta fase tipo pirocloro a expensas de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, cuya proporción disminuye. Por otra parte, la evolución térmica de la fase tipo silenita en esta composición parece ser la misma que en la composición sin dopar, es decir, su concentración disminuye de manera continua con la temperatura a medida que aumenta la proporción de la fase BiFeO_3 .

A 800°C se obtiene la fase BiFeO_3 con sólo una pequeña proporción de fases secundarias de estructura tipo mullita y tipo pirocloro.

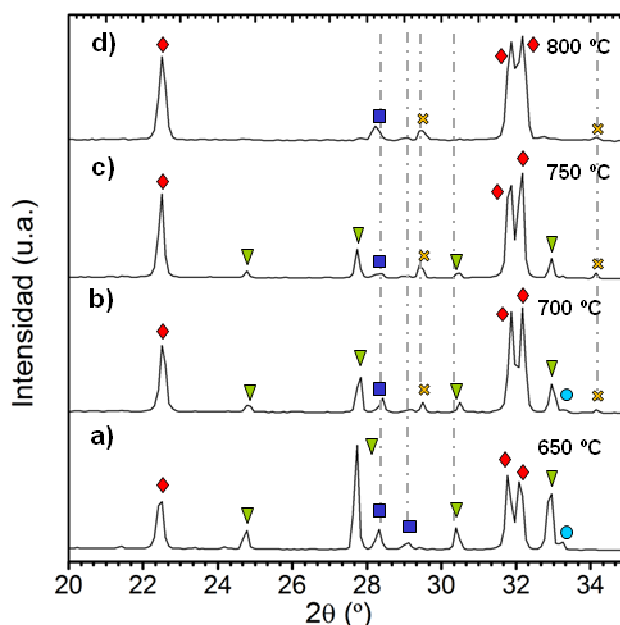


Figura 4.12 Ampliación de los difractogramas de Rayos X normalizados en el rango de $2\theta = 20\text{-}35^\circ$ de las muestras de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ calcinadas a distintas temperaturas (650-800°C). Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (∇), Fe_2O_3 (\bullet), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (\blacksquare), BiFeO_3 (\blacklozenge) y pirocloro de Bi-Nb (\times).

La **figura 4.13** muestra la evolución del sistema a 750°C con el aumento del tiempo del tratamiento térmico. Los difractogramas presentados

en esta figura indican que el aumento del tiempo de reacción 750°C no supone cambios significativos en la proporción de fases observadas, lo que sugiere que en presencia de Nb^{5+} el sistema se estabiliza en una situación en la que la fase BiFeO_3 coexiste con cantidades apreciables de las fases de estructura tipo mullita, pirocloro y silenita.

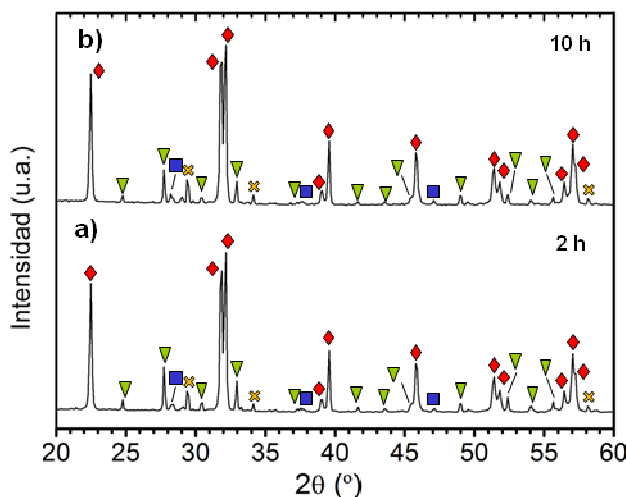


Figura 4.13 Difractogramas de Rayos X normalizados de muestras de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.025}$ tratadas a 750°C durante 2 ó 10 horas. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (∇), Fe_2O_3 (\bullet), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (\blacksquare), BiFeO_3 (\blacklozenge) y pirocloro de Bi-Nb (\times).

Las muestras de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ obtenidas por mezcla de óxidos y calcinación a 800°C durante dos horas -consistentes en una fase BiFeO_3 mayoritaria según los difractogramas de Rayos X (**figura 4.11.d**)- fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente mediante DRX, FESEM y TEM.

Con el fin de determinar si parte del Nb^{5+} añadido se incorpora a la red de la perovskita, se procedió al cálculo de los parámetros de red por el refinamiento del perfil de difracción mediante el software FullProf usando el método de LeBail (**figura 4.14**). Los valores de los parámetros de red para muestras de esta composición tratadas a 800°C durante 2 horas son muy similares a los de la composición sin dopar (**tabla 4.3**), por lo que, en vista de estos resultados, la incorporación del Nb^{5+} en la red del BiFeO_3 no está clara. Además, teniendo en cuenta la presencia de una fase secundaria basada en Nb^{5+} , la incorporación de Nb^{5+} en la red del BiFeO_3 parece poco probable.

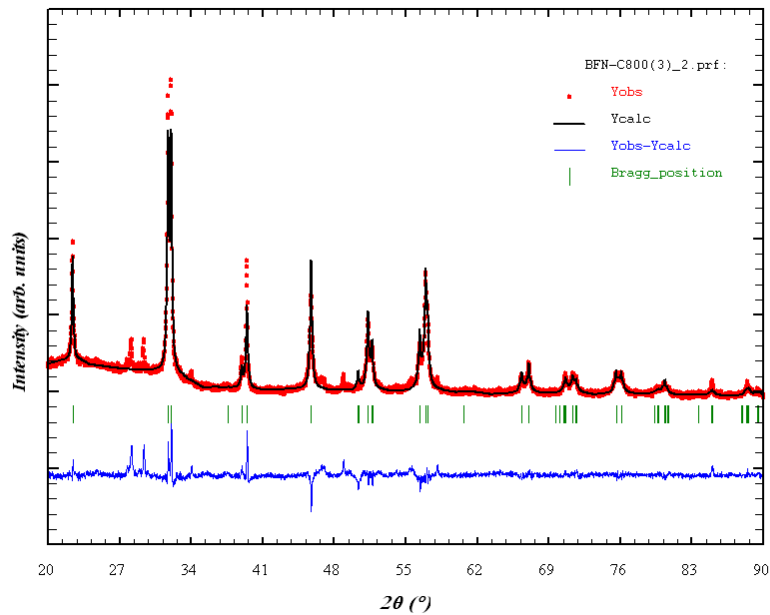


Figura 4.14 Difractograma de Rayos X y refinamiento de los parámetros de red por el método de LeBail para la muestra de BFN obtenida por mezcla de óxidos y calcinación a 800 °C durante 2 horas.

Composición	Síntesis	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ ²
BiFeO ₃	Mezcla óxidos (800°C)	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02
BiFe _{0.95} Nb _{0.05} O ₃	Mezcla óxidos (800°C)	5.594(1)	13.896(6)	376.6(2)	33.2	24.6	11.28	4.76

Tabla 4.3 Valores de los parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los refinamientos.

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido de muestras obtenidas en estas condiciones (**figura 4.15**) permiten observar partículas muy heterogéneas, tanto en tamaño como en morfología. El tamaño de las partículas, que se encuentran mayoritariamente formando parte de agregados de varias micras, varía desde unos 500 nm hasta las decenas de nanómetros (**figura 4.15.b**). Además, estas partículas presentan diferentes morfologías, encontrando partículas irregulares, laminares y esféricas (**figura 4.15.a**), un indicio de que son partículas pertenecientes a diferentes fases. La composición de estas partículas no pudo analizarse mediante análisis EDS en FESEM dado su reducido tamaño.

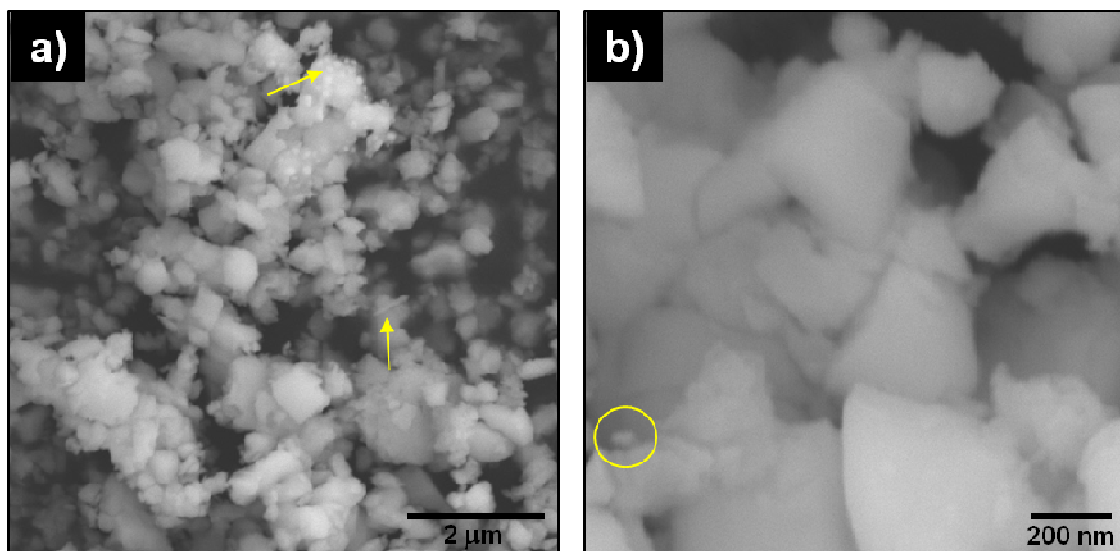


Figura 4.15 Micrografías FESEM del polvo de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ calcinado a 800°C durante 2 horas. Sobre la micrografía de la figura **a** se señalan partículas con morfologías laminares y esféricas. En la micrografía de la figura **b** se señala una partícula de tamaño nanométrico.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitió un análisis más detallado de la morfología y composición de estas partículas. En las micrografías de la **figura 4.16** se aprecia la distribución heterogénea del tamaño de partícula. Como se observa, algunas de las partículas submicrónicas se encuentran bien cristalizadas (**figura 4.16.a**) mientras que otras son en realidad agregados de partículas nanométricas (**figura 4.16.b**). Es decir, con la adición de niobio, el tamaño de partícula disminuye respecto al observado en la composición sin dopar, aunque a diferencia de lo observado en el anterior apartado para la composición dopada con titanio, en este caso sólo se reduce el tamaño de una cierta fracción de las partículas resultando en una distribución de tamaño heterogénea.

Los análisis de EDS cualitativos realizados en el microscopio de transmisión muestran una composición global que coincide con la nominal ($\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$), aunque sólo se detectó Nb en las partículas más pequeñas. Estos resultados indican que la incorporación del Nb^{5+} a las partículas de BiFeO_3 es muy limitada, pero limita considerablemente el crecimiento de las partículas a las que se incorpora.

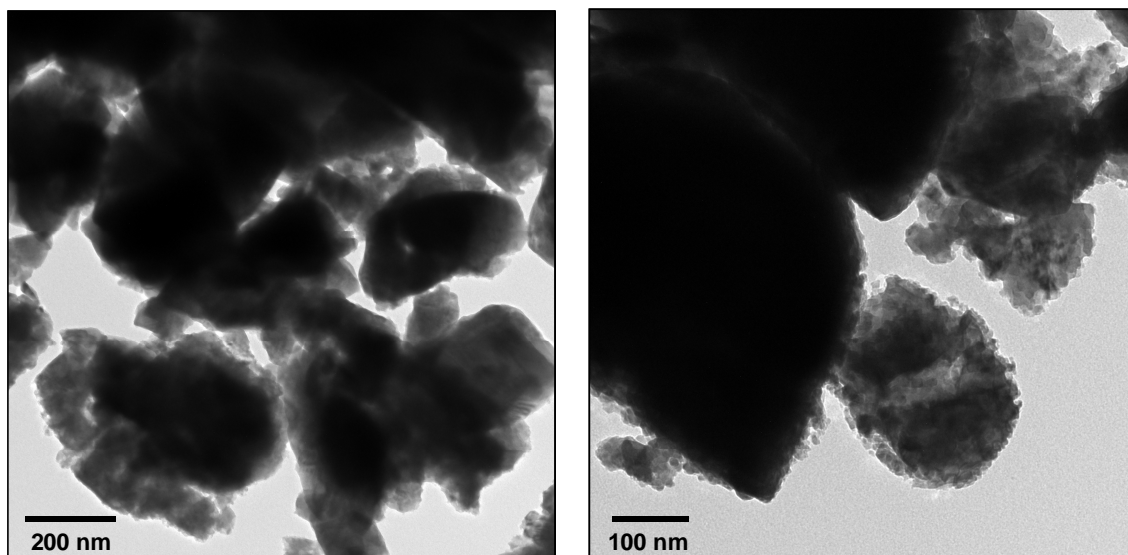


Figura 4.16 Fotografías de microscopía electrónica de transmisión del polvo de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ calcinado a 800°C durante 2 horas.

Por tanto, los resultados vistos en este apartado muestran que en una síntesis por mezcla de óxidos, la incorporación de Nb^{5+} en las partículas de BiFeO_3 es muy limitada, como era de esperar en vista de la presencia de fases secundarias ricas en niobio, resultando en una distribución de tamaño heterogénea con este elemento sólo incorporado en las partículas de menor tamaño.

4.3.2 Síntesis de $\text{Bi}(\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_3$ por activación mecanoquímica.

En vista de las dificultades para la incorporación de Nb^{5+} en la estructura perovskita mediante una síntesis por mezcla de óxidos, se procedió al método de mecano-síntesis, que como ya se ha comprobado en el **capítulo 3**, puede resultar exitosa en la obtención de fases metaestables.

Aunque el método de mecano-síntesis ha sido empleado anteriormente para la obtención de BiFeO_3 dopado con cationes como Ba^{2+} [43], Mn^{2+} [43, 44], Sr^{3+} [45], Sm^{3+} [46] o Eu^{3+} [47], no se encuentran trabajos en la bibliografía que describan la síntesis mecanoquímica de BiFeO_3 dopado con donores. En este apartado se estudiará la posibilidad de obtener la fase de estructura perovskita dopada con Nb^{5+} mediante mecano-síntesis.

La formación de la fase BiFeO_3 en presencia de Nb_2O_5 mediante un procesamiento por mecano-síntesis ocurre de manera similar a la composición sin dopar como se deduce a partir de los difractogramas de la **figura 4.17**. Al igual que en la composición no dopada, el Bi_2O_3 de partida de estructura monoclinica evoluciona rápidamente a Bi_2O_3 de estructura cúbica y, posteriormente, a la fase de estructura tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, aunque a los 20 minutos de molienda aún queda algo de Bi_2O_3 sin reaccionar (**figura 4.17.b**). A las 6 horas de molienda comienzan a apreciarse los picos de difracción de la fase BiFeO_3 (**figura 4.17.d**), aunque su intensidad es menor que en la muestra de la composición sin dopante en similares condiciones lo que indica una menor proporción de BiFeO_3 (o bien una menor cristalización) en esta composición. La proporción de la fase BiFeO_3 sigue aumentando con el aumento del tiempo de reacción hasta dar lugar a una fase perovskita prácticamente pura a las 36 horas, aunque en el difractograma puede apreciarse una pequeña señal de los picos de difracción del Fe_2O_3 a nivel del ruido (**figura 4.17.e**).

La molienda fue prolongada hasta las 72 horas (**figura 4.17.f**), pero los difractogramas de las muestras obtenidas por moliendas de 36 y 72 horas no muestran diferencias muy significativas entre ellos salvo la disminución de la relación señal-ruido y la presencia de una banda ancha a bajos ángulos en el difractograma de la muestra obtenida por moliendas más largas que indica una mayor amorfización con mayores tiempos de molienda.

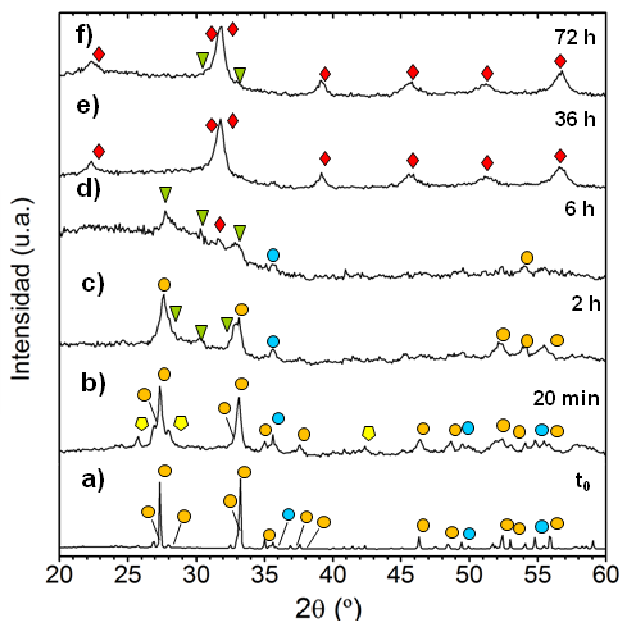


Figura 4.17 Difractogramas de Rayos X de muestras de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenidas por mecano-síntesis durante tiempos de molienda comprendidos entre los 20 minutos y las 72 horas. Fe_2O_3 (●), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼) y BiFeO_3 (♦).

Por otra parte, la comparación de los difractogramas de las muestras de composiciones nominales BiFeO_3 y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ obtenidas en iguales condiciones permite observar un desplazamiento de los picos de difracción en la composición dopada con Nb^{5+} . El cálculo de los parámetros de red indica una gran distorsión de los parámetros de red respecto a los de la muestra de composición sin dopar obtenida por mecano-síntesis en condiciones semejantes y una ligera variación respecto a la muestra de composición con niobio obtenida por mezcla de óxidos (**tabla 4.4**).

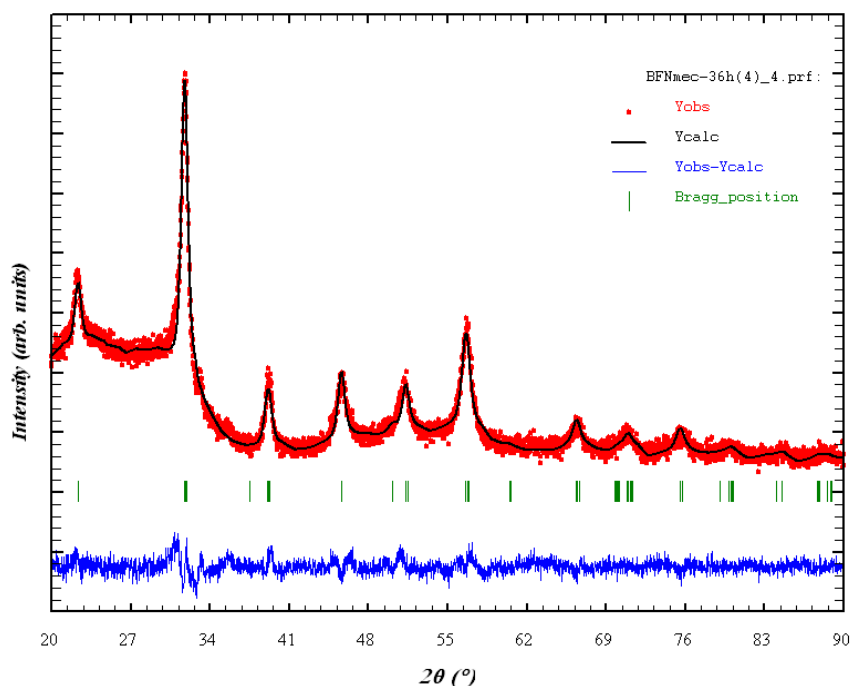


Figura 4.18 Difractograma de Rayos X y refinamiento de los parámetros de red por el método de LeBail para la muestra de *BFN* obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda.

Composición	Síntesis	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ^2
BiFeO_3	Mezcla óxidos	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02
	Mecano-síntesis	5.594(4)	13.88(1)	376.2(5)	38.6	26.1	18.89	1.91
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$	Mezcla óxidos	5.594(1)	13.896(6)	376.6(2)	33.2	24.6	11.28	4.76
	Mecano-síntesis	5.62(1)	13.84(2)	379(1)	48.1	29.2	23.98	1.47

Tabla 4.4 Valores de los parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los refinamientos.

Las muestras obtenidas por mecanoactivación durante 36 y 72 horas fueron caracterizadas mediante FESEM y EDS. Como se observa en la **figura 4.19**, el polvo obtenido por molienda de 36 horas consiste en aglomerados de distinto tamaño formados por granos de unos 50 nm. Los análisis EDS semicuantitativos mostraron una proporción Bi/Fe muy próxima a 1 lo que sugiere que las partículas observadas pertenecen a la fase perovskita BiFeO_3 observada mediante DRX.

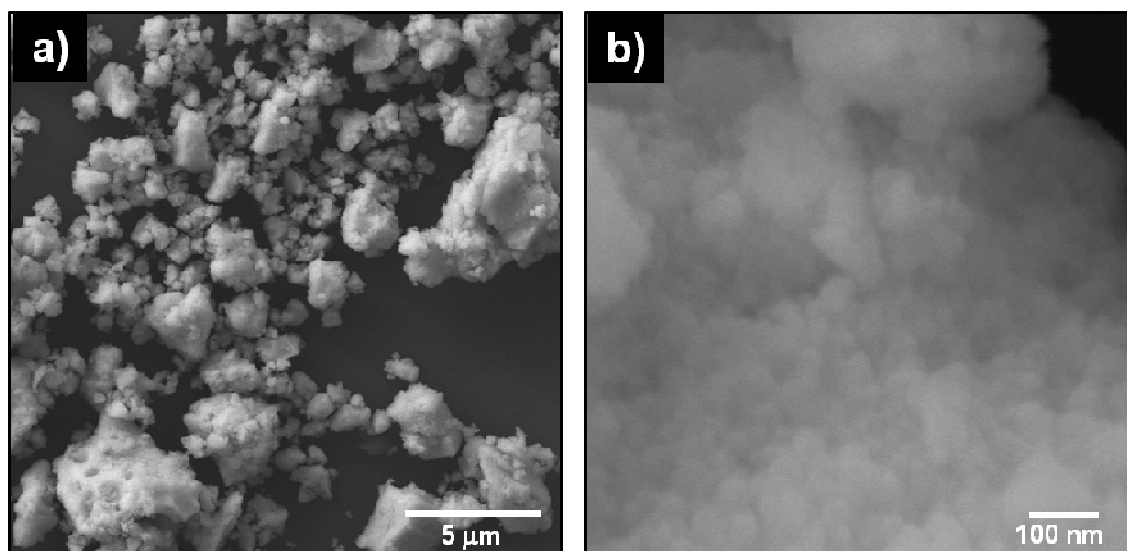


Figura 4.19 Micrografías FESEM de una muestra de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.075}$, obtenida por mecanosíntesis durante 36 horas de molienda.

El aumento del tiempo de molienda de 36 a 72 horas no supone cambios apreciables en el tamaño de los aglomerados ni en el de de las partículas, según se observa en las micrografías de la **figura 4.20**. Los análisis de EDS realizados en áreas grandes de la muestra dan una composición que coincide con la nominal, sin embargo, los análisis semicuantitativos realizados en distintos aglomerados parecen indicar una elevada heterogeneidad composicional.

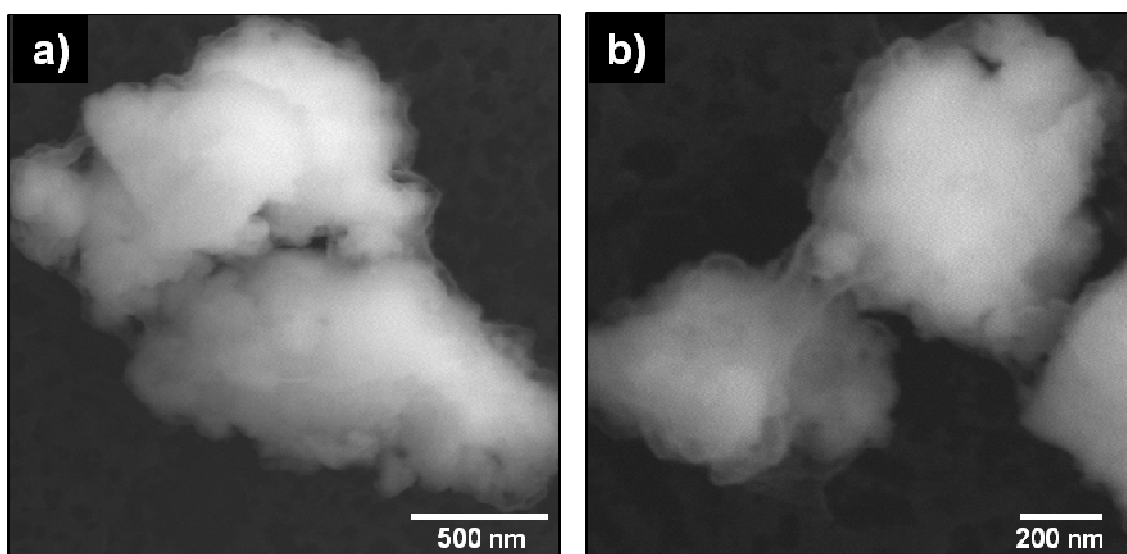


Figura 4.20 Micrografías FESEM de una muestra de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.075}$, obtenida por mecanosíntesis durante 72 horas de molienda.

El polvo cerámico de esta composición obtenido por moliendas de 36 horas se observó mediante HRTEM. En la **figura 4.21** se presentan algunas micrografías representativas. Como se observa en la **figura 4.21.a**, el tamaño de las partículas varía entre los 10 y 50 nm. Además, se puede observar la presencia de una capa amorfa alrededor de las partículas con un espesor de entre 2 y 15 nm, similar a la observada previamente en muestras de composición sin dopar preparadas en condiciones análogas (**figura 3.29**). El análisis composicional de la capa alrededor la partícula mostrada en la **figura 4.21.b** indicó que se trataba de la fase BiFeO_3 , aunque la presencia de niobio en esta zona no está clara al estar próxima al límite de detección de la técnica.

Por otra parte, tanto las partículas más grandes como las más pequeñas presentan una estructura con dominios nanocristalinos del orden de unidades de nanómetros. En algunos de estos dominios se calcularon las distancias interplanares mediante el análisis de la transformada de Fourier encontrándose una elevada variabilidad entre ellos. Por ejemplo, aunque en los dominios de la partícula de la **figura 4.21.b**, las distancias interplanares fueron de 4.0 y 4.2 Å respectivamente (valores similares a los obtenidos anteriormente en las partículas de la composición sin dopar) indicando que se trata de los planos (012) de la fase BiFeO_3 con estructura perovskita, en dos los dominios observados en la partícula de la **figura 4.21.c**, las distancias calculadas fueron de 3.0 Å. Este último valor no coincide con ninguna de las distancias interplanares de la fase BiFeO_3 evidenciando la presencia de partículas nanocristalinas de fases secundarias. La distancia interplanar de 3.0 Å puede corresponder al plano (211) de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ de estructura tipo mullita (ICCD n° 00-25-9000), o con el plano correspondiente al pico de difracción a $2\theta = 29.5^\circ$ de tipo pirocloro. Análisis EDS realizados en un punto en el centro de esta partícula indicaron una composición cuyo ratio Bi/Fe se aproxima a la unidad, pero con una gran concentración de niobio como resultado de la naturaleza multifásica de la muestra (Bi: 50%, Fe: 47.5%, Nb: 2.5%). En otras partículas, como la presentada en la **figura 4.21.d** los análisis realizados indicaron una composición rica en bismuto, de nuevo apuntando a la presencia de fases secundarias nanocristalinas o amorfas. En uno de los dominios nanocristalinos de esta partícula, las distancias interplanares calculadas fueron de 2.84 Å, que podrían corresponderse con el plano (222) de la silenita (ICCD n° 77-0865), aunque también con los planos (104) de la fase

perovskita (ICDD n° 82-1254) o con los planos (220) de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ICDD n° 25-9000)

Por tanto, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución demuestra que para esta composición, a pesar de la aparente pureza de la fase BiFeO_3 a la difracción de rayos X, hay presente una cierta cantidad de partículas nanocristalinas o amorfas de fases secundarias que acompañan a la fase perovskita mayoritaria.

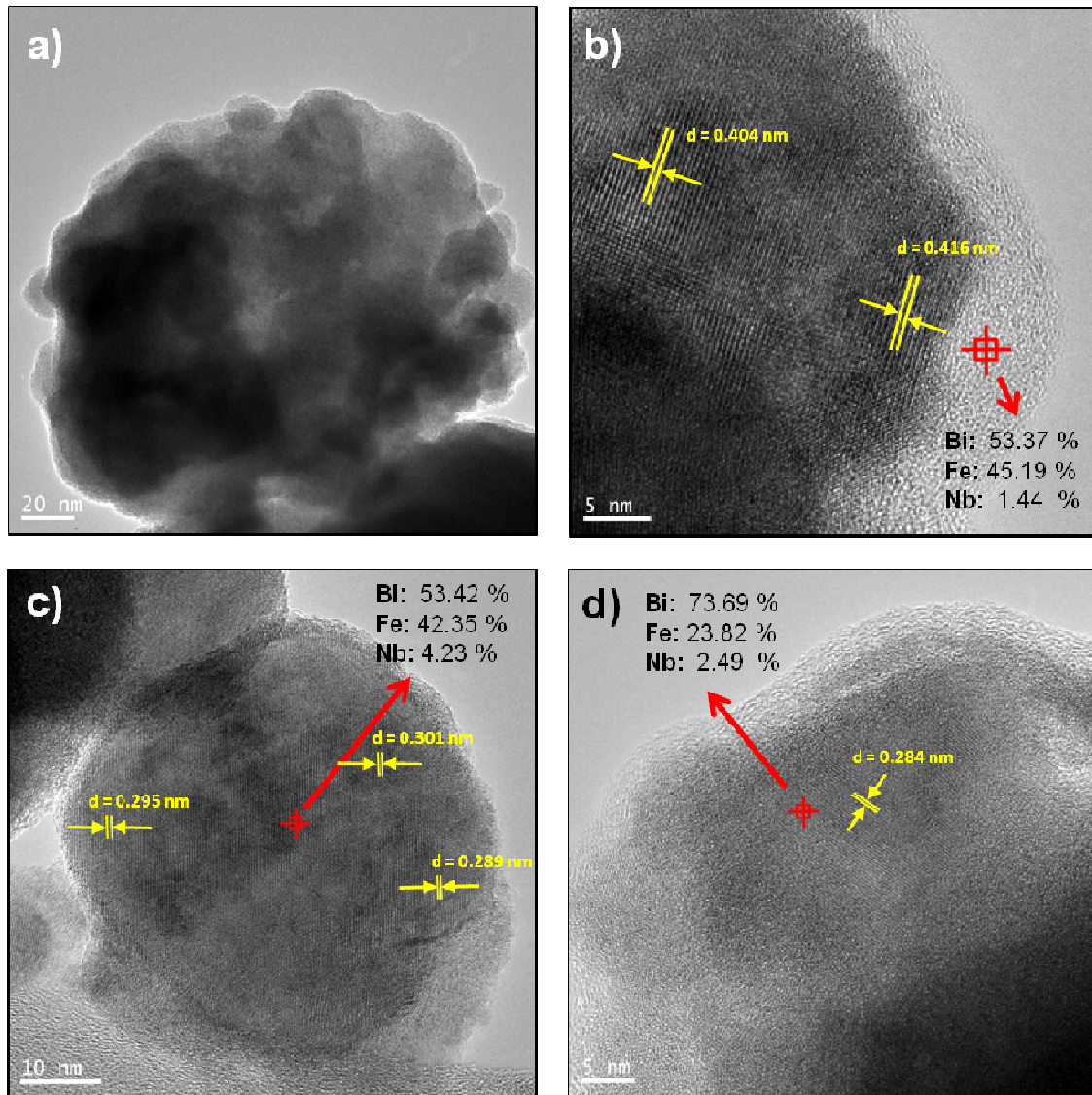


Figura 4.21 Micrografías de HRTEM de la muestra de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ (50% Bi, 47.5% Fe, 2.5% Nb) obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda.

Al igual que para la composición sin dopar, se realizaron tratamientos térmicos de las nanopartículas obtenidas por mecano-síntesis durante moliendas de 36 y de 72 horas con el fin de estudiar la cristalización de la fase

BiFeO_3 dopada con Nb^{5+} . Los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas se presentan en la **figura 4.22**. En todos los ensayos realizados, tras los tratamientos térmicos aparece una pequeña cantidad de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y/o pirocloro de Bi-Nb-Fe también observadas en la síntesis por mezcla de óxidos para esta composición. La cantidad y la naturaleza de las fases secundarias varía en función del tiempo de molienda y de la temperatura del tratamiento térmico. Además, en algunos casos, especialmente para la muestra molida durante 72 horas y calcinada a 650°C (**figura 4.22.c**), también se observa una banda ancha a bajos ángulos que indica una gran proporción de fase amorfa. En vista de las características del polvo mecanoactivado antes de ser calcinado observadas mediante HRTEM (**figura 4.21**), debe considerarse que en estas muestras también es probable la presencia de una cierta fracción de fases secundarias sin cristalizar, que podrían contribuir a esta banda del difractograma.

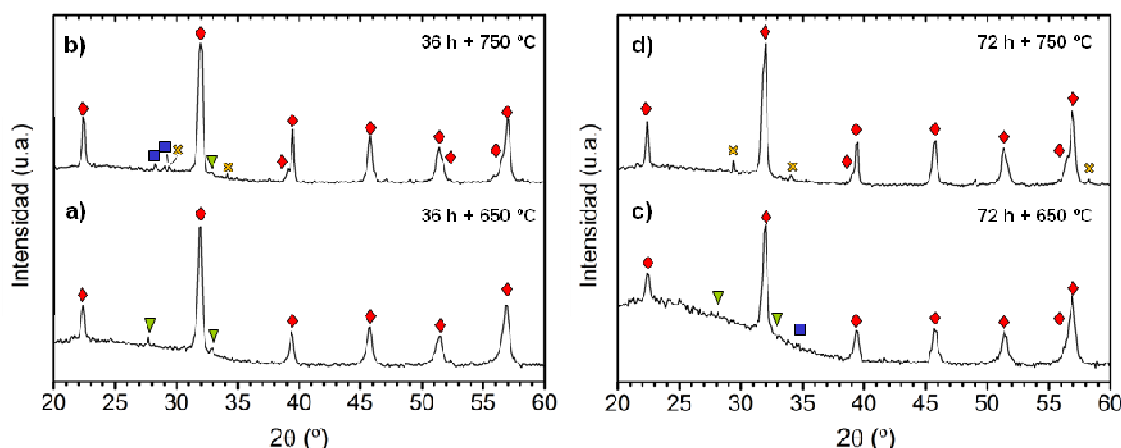


Figura 4.22 Difractogramas de Rayos X de muestras de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ obtenidas por mecano-síntesis durante tiempos de molienda de 36 y 72 horas calcinadas a 650 y 750°C durante 2 horas. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■), y pirocloro de Bi-Nb (✕).

No obstante, según la difracción de rayos X, en las muestras obtenidas por molienda de 36h y calcinación a 750°C la cantidad de fases secundarias parece menor que en las muestras de esta composición obtenidas por mezcla de óxidos en condiciones óptimas (**figura 4.11.d**).

Para determinar los parámetros cristalográficos en la muestra de mayor pureza obtenida por 36 horas de molienda y calcinación a 750°C , se procedió

al ajuste de su difractograma de rayos X mediante el método de LeBail (**figura 4.23**). Los parámetros de red después de cristalizar son de $a = b = 5.600(2) \text{ \AA}$, $c = 13.858(7) \text{ \AA}$ y $V = 376.3 \text{ \AA}^3$, lo que indica que la celda unidad se contrae después de la cristalización (**tabla 4.5**). No obstante, los parámetros continúan siendo ligeramente superiores a los de la composición sin dopar. Estos resultados sugieren que, aunque la cantidad de Nb^{5+} en la perovskita disminuye, parte de Nb^{5+} continúa en la red del BiFeO_3 después de la cristalización.

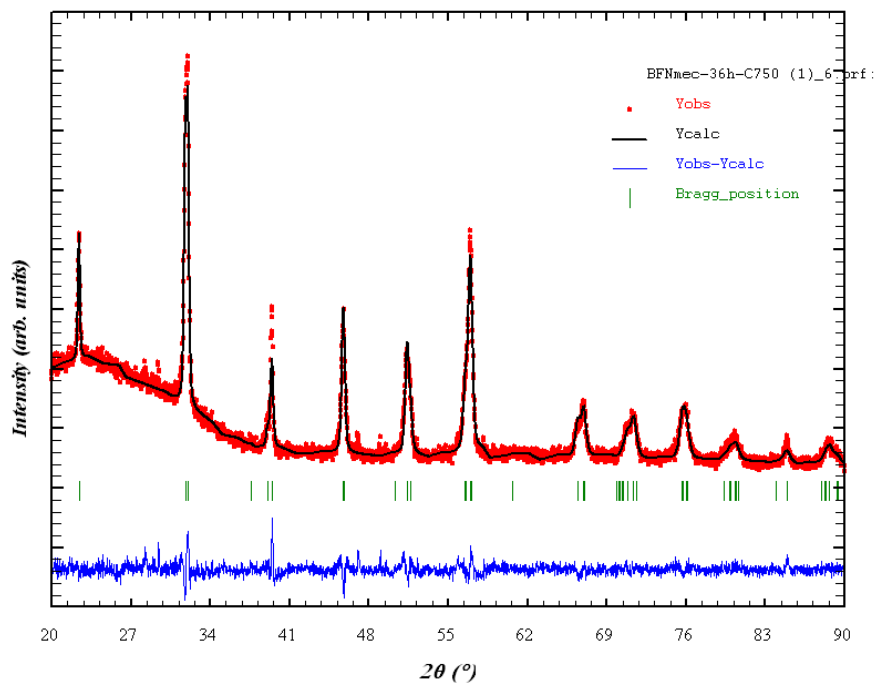


Figura 4.23 Difractograma de Rayos X y refinamiento de los parámetros de red por el método de LeBail para la muestra de BFN obtenida por mecanosíntesis durante 36 horas de molienda y calcinación a 750 °C.

Composición	Síntesis	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ ²
BiFeO ₃	Mezcla óxidos	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02
	Mecanosíntesis	5.594(4)	13.88(1)	376.2(5)	38.6	26.1	18.89	1.91
	Mecanosint. + 750°C	5.5927(6)	13.899(2)	376.48(9)	31.8	20.5	10.96	3.49
BiFe _{0.95} Nb _{0.05} O ₃	Mezcla óxidos	5.594(1)	13.896(6)	376.6(2)	33.2	24.6	11.28	4.76
	Mecanosíntesis	5.62(1)	13.84(2)	379(1)	48.1	29.2	23.98	1.47
	Mecanosint. + 750°C	5.600(2)	13.858(7)	376.3(3)	36.6	22,0	16.68	1.75

Tabla 4.5 Valores de los parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los refinamientos.

La muestra obtenida por molienda durante 36 horas y calcinación a 750°C fue observada mediante FESEM. El polvo consiste en aglomerados de morfología y tamaño heterogéneo donde se observan algunos aglomerados esféricos de un tamaño aproximado de 500 nm y agregados de varias micras de tamaño más densificados con morfología irregular o facetados (**figura 4.24.a**). Los análisis semicuantitativos de EDS dan una proporción Bi/Fe próxima a 1 en la mayoría de los agregados, indicando que se tratan de partículas de la fase BiFeO_3 observada mediante DRX. Sin embargo, en algunos casos la composición detectada mediante EDS se aleja de la composición nominal. Por ejemplo, en el aglomerado grande más facetado observado en la **figura 4.24.a**, los análisis de EDS indicaron una alta proporción de Nb (21 at.%), aunque similares proporciones de bismuto y hierro (ratio Bi/Fe = 0.79). Aunque los análisis sólo son semicuantitativos, pueden apuntar a que este agregado está constituido principalmente por la fase tipo pirocloro de Bi-Nb-Fe detectada mediante la difracción de Rayos X.

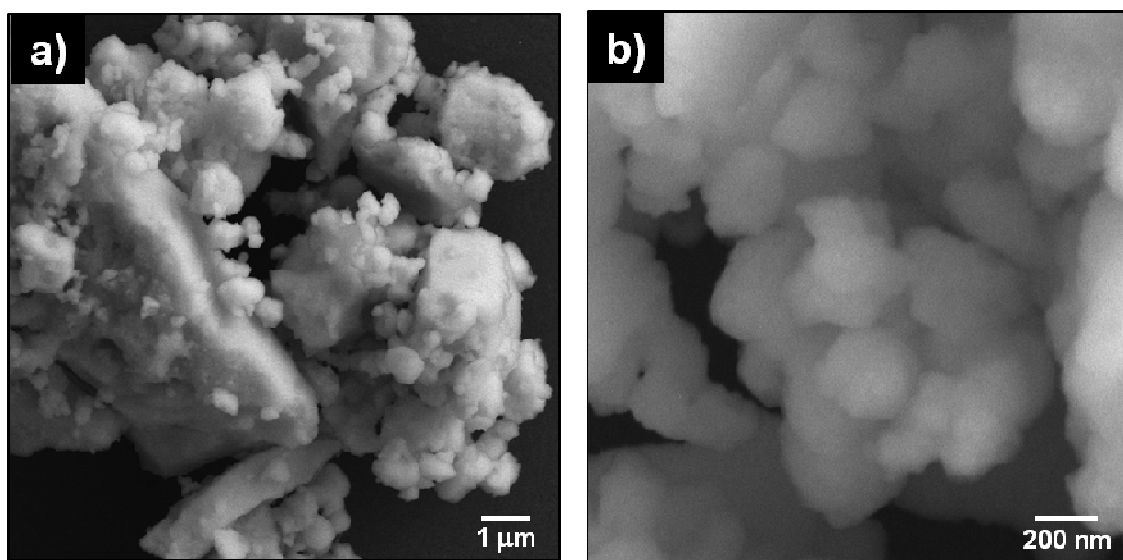


Figura 4.24 Micrografías obtenidas por FESEM de una muestra de composición *BFN* obtenida por molienda de 36 horas y calcinación a 750°C .

Las muestras de 36 horas de molienda y calcinadas a 750°C también se analizaron por TEM. Como se observa en las micrografías de la **figura 4.25** se observan partículas de dos tipos: unas más grandes, de un tamaño del orden de 100 nm, y otras más pequeñas, con un tamaño del orden de decenas de nanómetros. Además, como se observa en la **figura 4.25.d**, algunas de las partículas están formadas por dominios cristalinos del orden de unidades de

nanómetros indicando la posible presencia de fases secundarias amorfas o nanocristalinas no observables mediante difracción de rayos X.

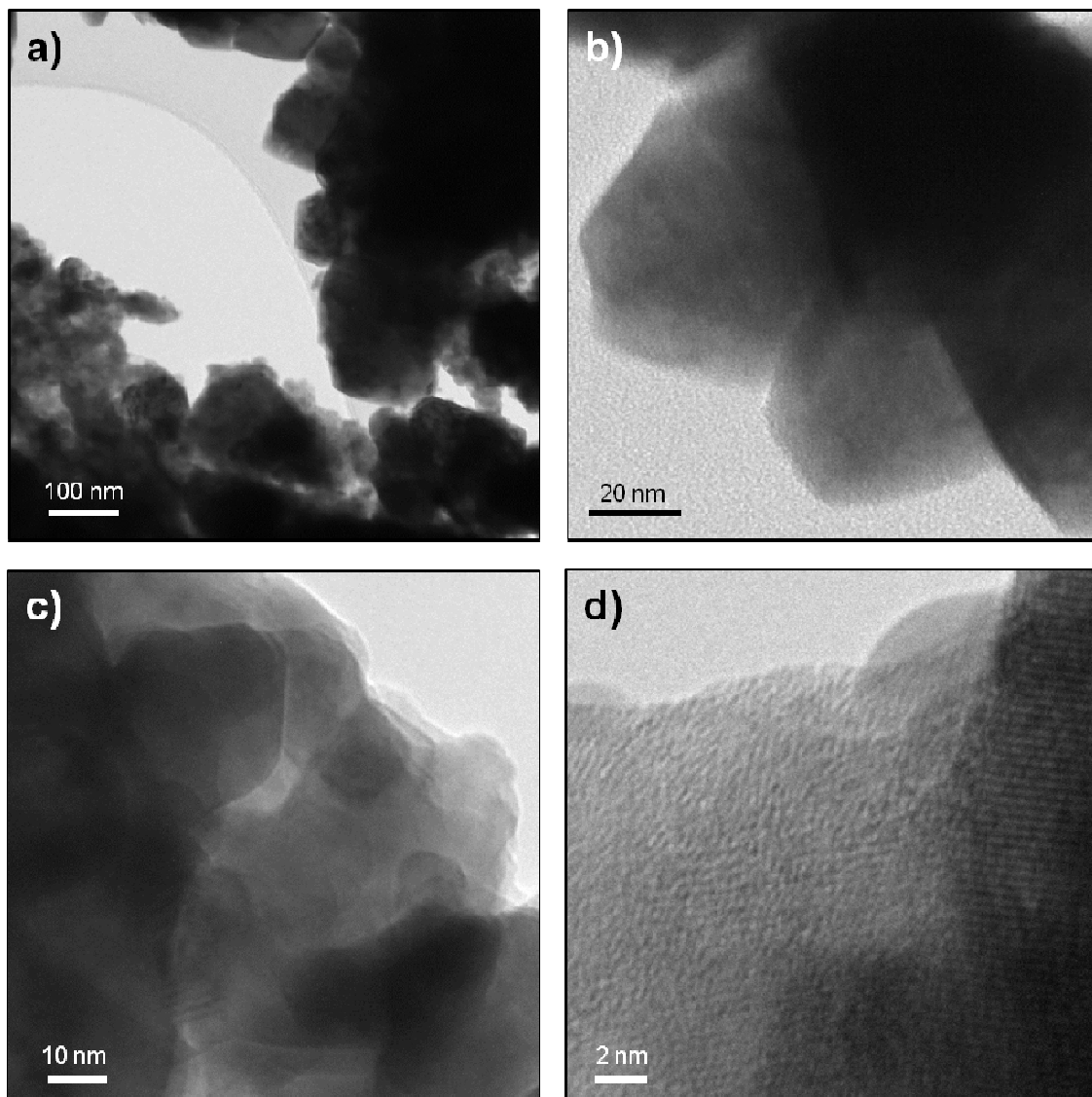


Figura 4.25 Micrografías obtenidas por TEM de la muestra de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.025}$ obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda y calcinada a 750°C durante 2 horas.

Por tanto, el método de mecano-síntesis, a diferencia del método de mezcla de óxidos, permite metaestabilizar la fase BiFeO_3 dopada con Nb^{5+} , aunque en coexistencia con una cierta cantidad de fases secundarias nanocristalinas o amorfas. Los parámetros cristalográficos indican que el niobio incorporado es en parte segregado con la aplicación de un tratamiento térmico. Según los difractogramas de Rayos X, la proporción de fases

secundarias observada en muestras de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ obtenidas por molienda de 36 horas y cristalización a 750 °C es menor que en muestras de esta misma composición obtenidas por mezcla de óxidos, aunque mayor que las obtenidas en ausencia de dopante en iguales condiciones de síntesis.

4.4 Síntesis de BiFeO_3 dopado con W^{6+} .

4.4.1 Síntesis de $\text{Bi}(\text{Fe},\text{W})\text{O}_3$ por vía de mezcla de óxidos.

El análisis termogravimétrico-termodiferencial de la mezcla de óxidos Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y WO_3 con composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ (*BFW*) (**figura 4.26**) registra de nuevo las pérdidas de masa e intercambios de calor asociados con la eliminación de los aditivos orgánicos usados para la molienda hasta temperaturas del orden de 500 °C.

A partir de estas temperaturas, el termograma no muestra pérdidas de masa significativas, de forma similar a lo observado en anteriores composiciones. Sin embargo, en este caso la curva del ATD indica un pico endotérmico a 750 °C no observado en anteriores composiciones, que podría ser debido a la fusión de alguna fase estabilizada por el wolframio añadido. A 829 °C la curva del ATD muestra otro pico endotérmico que, por similitud con las anteriores composiciones, puede asociarse con la transición de la estructura ferroeléctrica a la estructura paraeléctrica del BiFeO_3 .

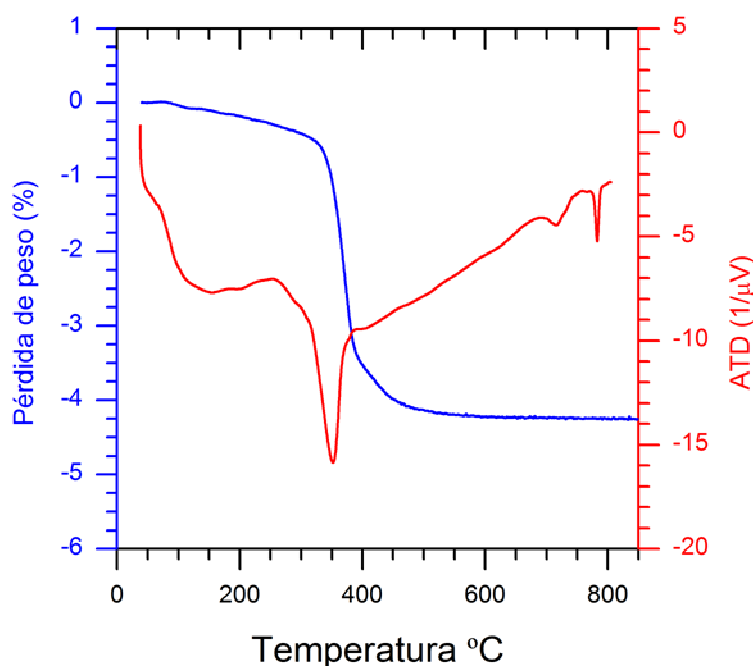


Figura 4.26 Análisis termogravimétrico-termodiferencial de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ (composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.025}$) registrado a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la **figura 4.27** se presentan los difractogramas de Rayos X de las muestras de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_3$ calcinadas a temperaturas comprendidas entre los 650 y 800°C durante 2 horas. En inicio de la reacción (**figura 4.27.a**) parece similar al de la composición sin dopar y a la dopada con Ti^{4+} observándose la formación de una alta proporción de la fase tipo silenita acompañada de una pequeña cantidad de la fase BiFeO_3 . Sin embargo, la presencia de un pico de difracción a $2\theta = 54.5^\circ$ no observado en las anteriores composiciones, indica la presencia de otra fase, probablemente la fase de estructura tetragonal y composición $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (ICDD n° 00-039-0061). Los picos de difracción de esta fase presentan un fuerte solapamiento con los picos de difracción de las fases de tipo silenita, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, y con los de la fase BiFeO_3 . Con el aumento de la temperatura aumenta la proporción de las fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ –en similares proporciones entre sí– a expensas de la fase rica en bismuto de tipo silenita, que deja de observarse a 750°C como se deduce de la desaparición del pico de difracción observado a $2\theta = 30.5^\circ$ (**figura 4.27.c**).

A diferencia de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ de tipo silenita, esta fase de Bi-W parece ser estable con el aumento de la temperatura y prácticamente no evoluciona para

formar más cantidad de BiFeO_3 . Las muestras tratadas a 800°C son por tanto de naturaleza multifásica con una coexistencia de las fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ en similares proporciones acompañada de una pequeña cantidad de Fe_2O_3 sin reaccionar (**figura 4.27.d**).

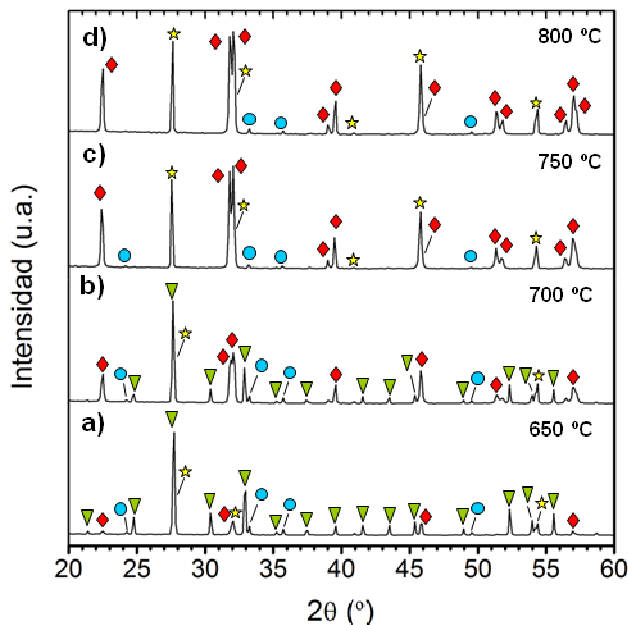


Figura 4.27 Difractogramas de Rayos X normalizados de las muestras de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ calcinadas a distintas temperaturas ($650\text{-}800^\circ\text{C}$). Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (∇), Fe_2O_3 (\bullet), BiFeO_3 (\blacklozenge) y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (\star).

Con el fin de evitar la cristalización masiva de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ y conseguir la formación de una mayor proporción de la fase BiFeO_3 , se ensayaron tiempos de calcinación más largos a 650°C , temperatura a la que la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ aparece en menores proporciones. Sin embargo, como se deduce a partir de la desaparición del pico de difracción de la fase BiFeO_3 a $2\theta = 22.5^\circ$ (**figura 4.28**), con el aumento del tiempo de calcinación a 650°C la fase BiFeO_3 formada descompone para dar lugar a una mayor cantidad de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$. Por tanto, en presencia de una pequeña cantidad de W^{6+} , a 650°C el sistema se estabiliza en una situación en la que la fase de tipo silenita coexiste con grandes cantidades de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ y pequeñas cantidades de Fe_2O_3 .

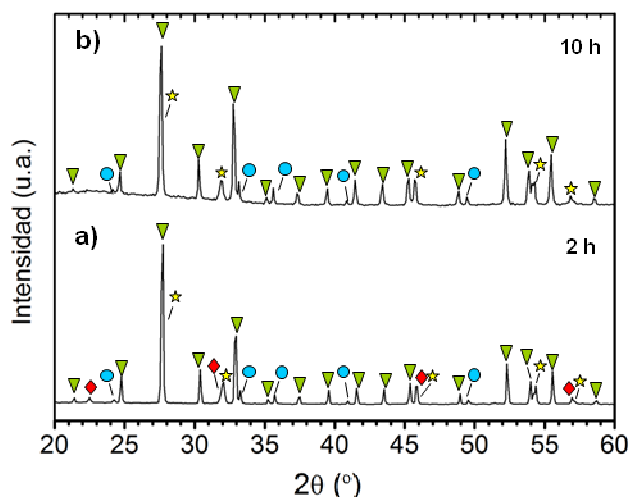


Figura 4.28 Difractogramas de Rayos X normalizados de las muestras de la mezcla de óxidos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ calcinadas a distintas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante (a) 2 horas o (b) 10 horas. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (∇), Fe_2O_3 (\bullet), BiFeO_3 (\blacklozenge) y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (\star).

Muestras de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenidas por calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, de naturaleza multifásica con una proporción similar de las fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ según los difractogramas de rayos X de la **figura 4.27.d**, se caracterizaron mediante FESEM.

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (**figura 4.29**) muestran una distribución ancha del tamaño de partícula con partículas de un tamaño comprendido entre los 300 nm y 1 μm . Al igual que en la composición dopada con Nb^{5+} , también se observan partículas con diferentes morfologías –laminar y esférica– (**figura 4.29.b**), aunque en este caso se aprecia un mayor grado de heterogeneidad, como era de esperar dada la naturaleza multifásica de la muestra.

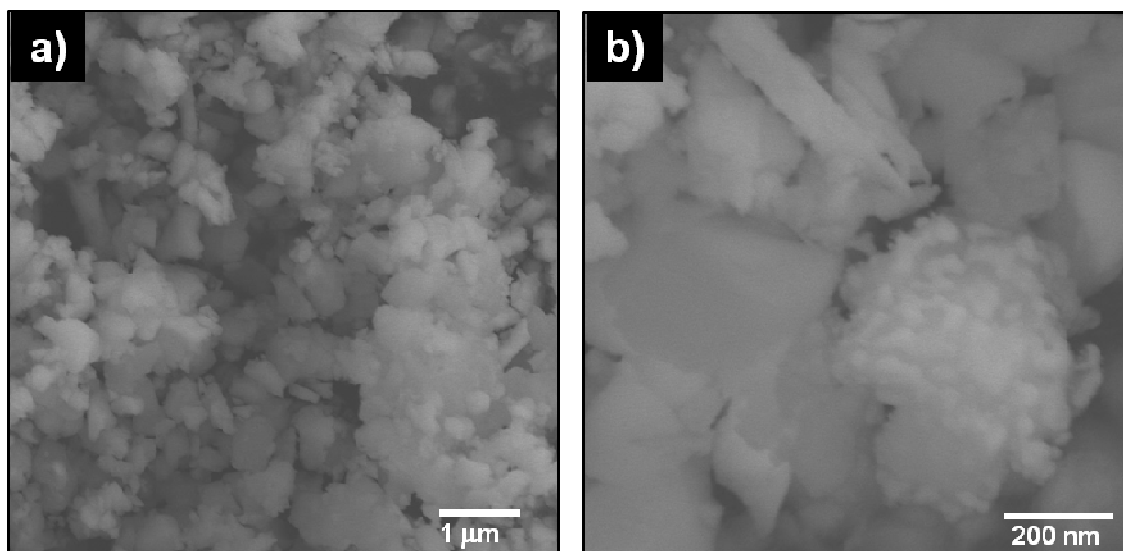


Figura 4.29 Micrografías de FESEM del polvo cerámico de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_3$ calcinado a 800°C durante 2 horas.

A pesar de la naturaleza multifásica de la muestra, los análisis semicuantitativos de EDS en distintos agregados indicaron mayoritariamente una composición que coincidía con la composición nominal. Esto se explica porque el tamaño de las partículas es menor que la resolución espacial del EDS, obteniendo una medida de la composición del sistema y no de la composición de partículas individuales. No obstante, en algunos casos los análisis EDS detectaron composiciones enriquecidas en hierro, bismuto o wolframio, muy alejadas de la composición nominal, evidenciando la presencia de fases secundarias.

4.4.2 Síntesis de Bi(Fe,W)O_3 por activación mecanoquímica.

La **figura 4.29** muestra los difractogramas de Rayos X de polvos de la composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ molidos durante tiempos comprendidos entre los 20 minutos y las 72 horas. En los tiempos iniciales de la molienda la evolución de fases es similar a la observada en las otras composiciones, pero en este caso, a las 6 horas de molienda (**figura 4.29.c**), junto con una fase silenita mayoritaria y restos de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 , parece observarse la formación de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ así como de la fase rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, no observada durante la activación mecanoquímica de las otras composiciones. Con el aumento del tiempo de molienda, la proporción de las distintas fases ricas en

bismuto y el Fe_2O_3 inicial disminuyen para dar lugar a la formación de la fase BiFeO_3 . A las 36 horas el difractograma de rayos X (**figura 4.29.d**) muestra una fase BiFeO_3 mayoritaria, aunque con algunos restos de las fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, Fe_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

El aumento del tiempo de molienda hasta las 72 horas (**figura 4.29.e**) conduce a una mayor cristalinidad de la fase BiFeO_3 , -a diferencia de lo observado para la composición sin dopar o para la dopada con Nb^{5+} en las que a partir de las 36 horas de molienda aumenta la amorfización- aunque siguen observándose fases secundarias en el difractograma. Además, la disminución de la intensidad del pico de difracción a $2\theta = 33^\circ$ del Fe_2O_3 indica que el sistema continúa reaccionando. Por tanto, para esta composición la reacción de formación de la fase BiFeO_3 mediante mecano-síntesis parece más lenta que para la composición sin dopar o la dopada con Nb^{5+} , pues la formación de la fase BiFeO_3 comienza más tarde y a las 36 horas de molienda aún aparecen cantidades significativas de las fases Fe_2O_3 y silenita sin reaccionar. En vista del diferente camino de reacción observado para esta composición respecto a las anteriores mediante difracción de Rayos X, el retraso en la formación de la fase BiFeO_3 en presencia de W^{6+} podría explicarse por el secuestro de los átomos de bismuto por la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ formada.

El aumento del tiempo de molienda hasta las 96 horas (**figura 4.29.f**) da lugar a una disminución de la relación señal/ruido, de forma similar a lo observado para las anteriores composiciones a partir de las 36 horas de molienda. Sin embargo, en el difractograma continúan observándose trazas de las fases Fe_2O_3 y tipo silenita.

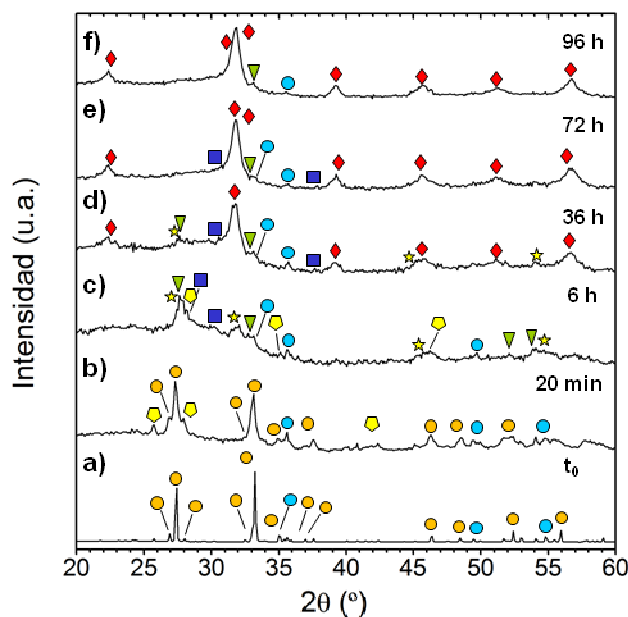


Figura 4.29 Difractogramas de Rayos X de muestras de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenidas por mecano-síntesis durante tiempos de molienda comprendidos entre los 20 minutos y las 96 horas. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (▼), Fe_2O_3 (●), BiFeO_3 (◆) y $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (★).

Por otra parte, al comparar los difractogramas de las muestras de mecano-síntesis de la composición dopada con W^{6+} , sin dopar y la dopada con Nb^{5+} obtenidas en similares condiciones (por moliendas de 72 horas) se observa un desplazamiento de los picos de difracción, similar al observado en presencia de Nb^{5+} que parece indicar una cierta solución sólida de los iones W^{6+} en la estructura perovskita. Los parámetros de red correspondientes a la muestra de composición BFW mecanoactivada durante 36 horas se calcularon usando el programa FullProf (**figura 4.30**). La comparación de los valores obtenidos, $a = b = 5.62(2) \text{ \AA}$, $c = 13.81(5) \text{ \AA}$ y $V = 377.2 \text{ \AA}^3$, con los de la composición sin dopar (**tabla 4.6**) muestran una distorsión de la celda unidad donde los parámetros a y b aumentan y el parámetro c disminuye, de forma similar a la composición dopada con Nb^{5+} obtenida por este mismo método, lo que sugiere la presencia de iones W^{6+} en posiciones B de la red de la perovskita.

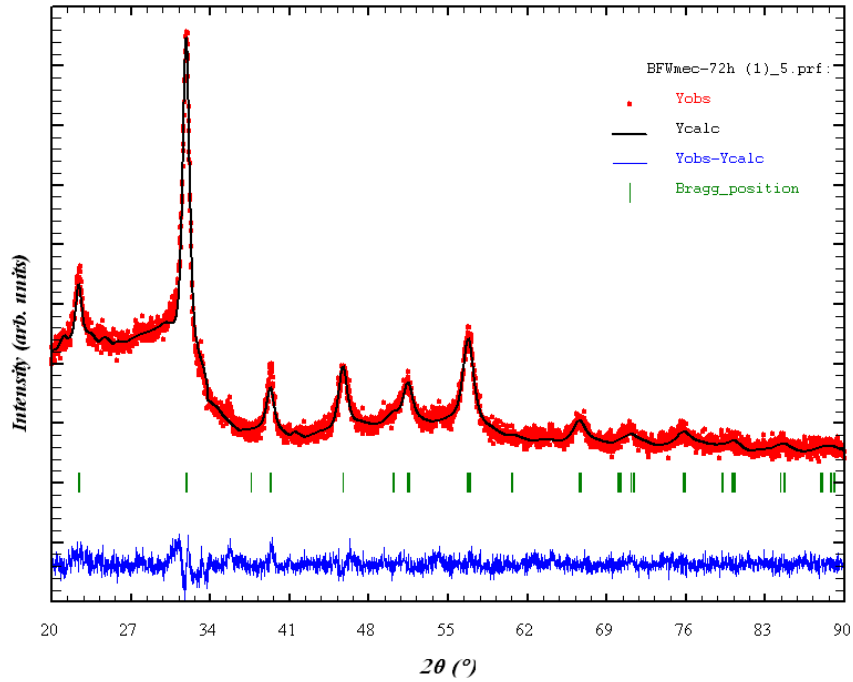


Figura 4.30 Difractograma de Rayos X y refinamiento de los parámetros de red por el método de LeBail para la muestra de BFN obtenida por mecano-síntesis durante 72 horas de molienda.

Composición	Síntesis	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ ²
BiFeO ₃	Mezcla óxidos	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02
	Mecano-síntesis	5.594(4)	13.88(1)	376.2(5)	38.6	26.1	18.89	1.91
BiFe _{0.95} Nb _{0.05} O ₃	Mecano-síntesis	5.62(1)	13.84(2)	379(1)	48.1	29.2	23.98	1.47
BiFe _{0.95} W _{0.05} O ₃	Mecano-síntesis	5.62(2)	13.81(5)	377(2)	44.1	27.8	23.24	1.42

Tabla 4.6 Valores de los parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los refinamientos.

El análisis por FESEM permite observar que el polvo de esta composición obtenido tras una molienda de 36 horas se encuentra en forma de aglomerados con tamaño y morfología heterogénea (**figura 4.31.a**). Algunos de los agregados presentan un aspecto muy facetado, como el que se observa en la **figura 4.31.b**, y una composición muy enriquecida en bismuto según los análisis de EDS. Esto puede indicar que se tratan de partículas de los óxidos de partida fraccionadas durante la molienda y reaccionadas sólo parcialmente. Debido al carácter semicuantitativo de los análisis y a que dichas partículas aparecen recubiertas de otro tipo de partículas de menor tamaño, no se puede identificar su composición exacta. Por otra parte, en las **figuras 4.31.c** y **4.31.d** se observan otro tipo de aglomerados formados por nanopartículas de

un tamaño aproximado de 50 nm cuyos análisis de EDS mostraron un alto grado de heterogeneidad.

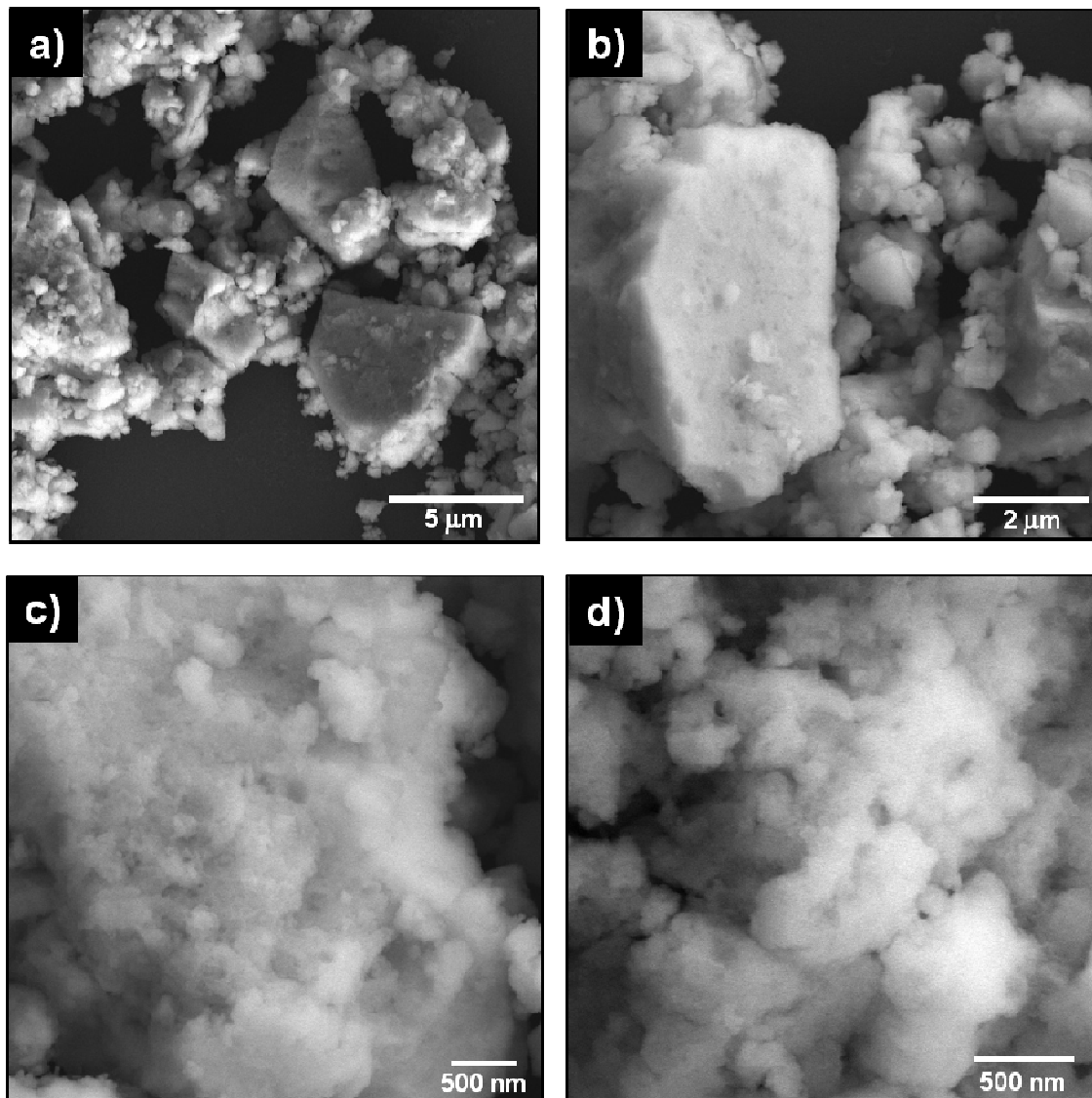


Figura 4.31 Micrografías FESEM de una muestra de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda.

Con el aumento del tiempo de molienda hasta las 72 horas, la textura de los aglomerados cambia (**figura 4.32**) sugiriendo un mayor avance de la reacción. Los análisis EDS dan en la mayoría de los casos una composición más próxima a la composición nominal que en las muestras obtenidas por molienda de 36 horas, como consecuencia de una mayor homogeneización. No

obstante, en algún aglomerado se detectaron altas concentraciones de bismuto indicando la presencia de fases secundarias. Por otra parte, para esta muestra, se observan también algunas partículas con forma de placas que apuntan a la presencia de fases secundarias (**figura 4.32.a**), aunque su composición no pudo ser identificada debido a su reducido tamaño.

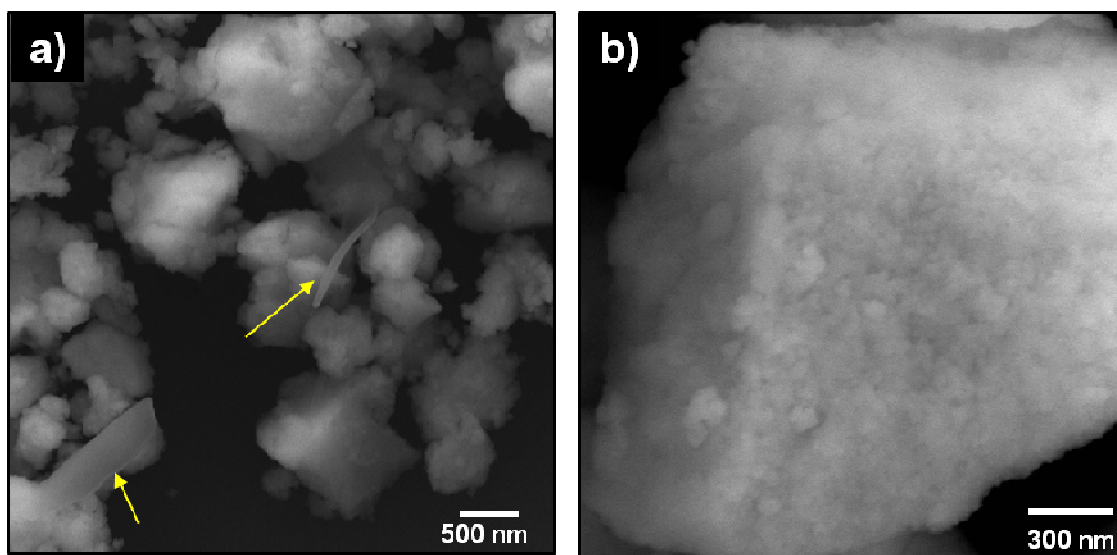


Figura 4.32 Micrografías FESEM de una muestra de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenida por mecano-síntesis durante 72 horas de molienda.

El polvo obtenido por molienda durante 36 horas se observó mediante HRTEM. En la Figura **4.33** se presentan una serie de micrografías que evidencian la heterogeneidad de la muestra. En las figuras **4.33.a** y **4.33.b** se pueden observar nanopartículas con un tamaño aproximado de 10 a 20 nm así como unas partículas con morfología de aguja (**figura 4.33.b**) que aparecen en forma de agregados de un tamaño del orden de los 50 nm. En la **figura 4.33.c** se muestra la imagen de un grupo de nanopartículas tomada a mayor magnificación de forma que pueden observarse los planos cristalográficos. La distancia interplanar calculada es de $d=2.91 \text{ \AA}$, correspondiente con el plano (104) de la fase BiFeO_3 tipo perovskita (ICDD n° 00-082-1254). En la **figura 4.33.d** se muestra otro agregado de nanopartículas con apariencia similar, pero cuyo análisis EDS reveló una composición muy rica en hierro. No se pudo realizar difracción de electrones para esta nanopartícula debido a su grosor, pero por relación con lo observado en los difractogramas de Rayos X, deben tratarse de una mezcla de Fe_2O_3 junto con nanopartículas ricas en bismuto.

En la **figura 4.33.e** se observan otro grupo de nanopartículas aparentemente similares pero cuyo análisis EDS reveló una composición muy rica en bismuto. La distancia interplanar calculada es de $d=3.13 \text{ \AA}$, indicando que no se trata de una partícula de BiFeO₃. La distancia interplanar calculada en dicha partícula puede corresponderse con alguna de las fases secundarias, por ejemplo con el plano (211) de la fase tipo mullita (ICDD n° 00-025-0090), con el plano (121) de la fase de Bi₁₄W₂O₂₇ (ICDD n° 00-039-0061) o con el plano (310) de la fase de tipo silenita (ICDD n° 00-080-0821). En la **Figura 4.33.f** se muestra una zona de aspecto algo diferente donde se observan dominios nanocristalinos de un tamaño inferior a los 5 nm. En esta zona los análisis de EDS indican una composición con un ratio Bi/Fe próximo a 1, aunque enriquecido en bismuto. Además, las composiciones detectadas mediante los análisis EDS en el microscopio de transmisión, son muy variables de unas partículas a otras lo que indica la heterogeneidad de la muestra a escala nanométrica.

En resumen, la microscopía electrónica de transmisión evidencia la naturaleza multifásica para esta composición molida durante 36 horas, en la que se encuentran nanopartículas de fases ricas en Fe, ricas en Bi y con una proporción Bi/Fe próxima a 1.

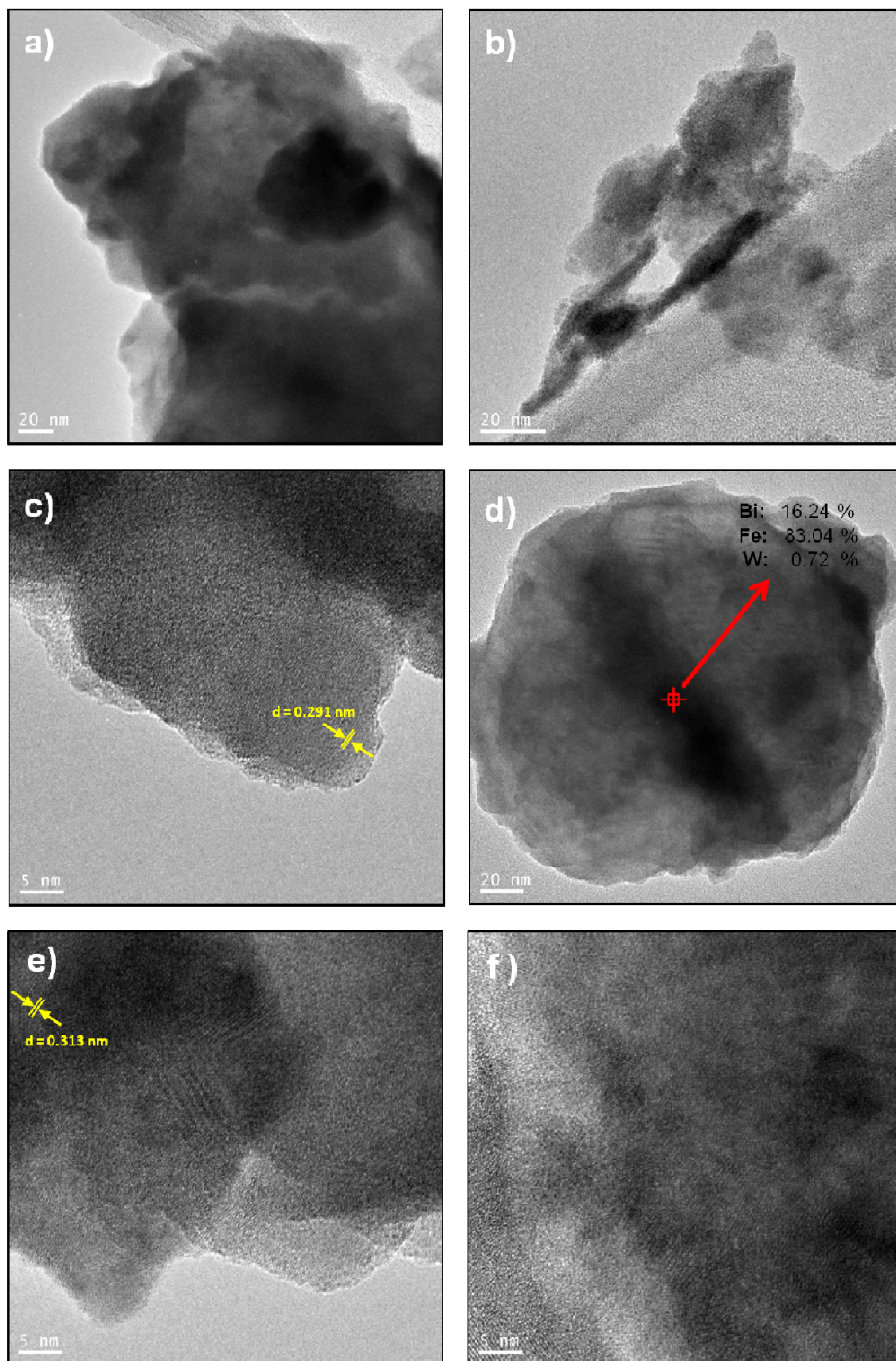


Figura 4.33 Micrografías obtenidas por HRTEM de nanopartículas de la muestra de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenidas por molienda durante 36 horas.

Cuando se procedió a realizar los análisis EDS en las nanopartículas de menor tamaño la muestra cristalizaba in situ, como puede observarse en las micrografías de la **figura 4.34**, donde se muestran dos zonas de nanopartículas antes y después de realizar los análisis EDS. Antes de los análisis las nanopartículas no presentan estructura cristalina pero durante la exposición al haz las nanopartículas cristalizan para dar lugar a cristales de aproximadamente 5 nm de tamaño. Como se observa en la figura, los cristales formados tras la cristalización in situ presentan diferentes distancias interplanares. En la micrografía de la parte superior de la **figura 4.34** se observan cristales con distancias de 2.27 Å, correspondiente con el plano (202) de la fase BiFeO_3 y de 2.45 Å, correspondiente con el plano (022) de la fase rica en hierro de tipo mullita. En la micrografía de la parte inferior de la **figura 4.34** las distancias interplanares tampoco corresponden a la fase BiFeO_3 , tratándose probablemente del plano (312) de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (ICDD n° 00-039-0061) o del plano (310) de la fase tipo silenita (ICDD n° 00-080-0821).

La cristalización in-situ demuestra la alta reactividad de las nanopartículas de composición *BFW* obtenidas por mecano-síntesis tras 36 horas de molienda, de esperar dada la heterogeneidad de la muestra a escala nanométrica.

Siguiendo con el procedimiento llevado a cabo en la composición sin dopar y en la dopada con Nb^{5+} , se procedió a la calcinación de las muestras con el fin de estudiar la cristalización de la fase BiFeO_3 dopada con W^{6+} .

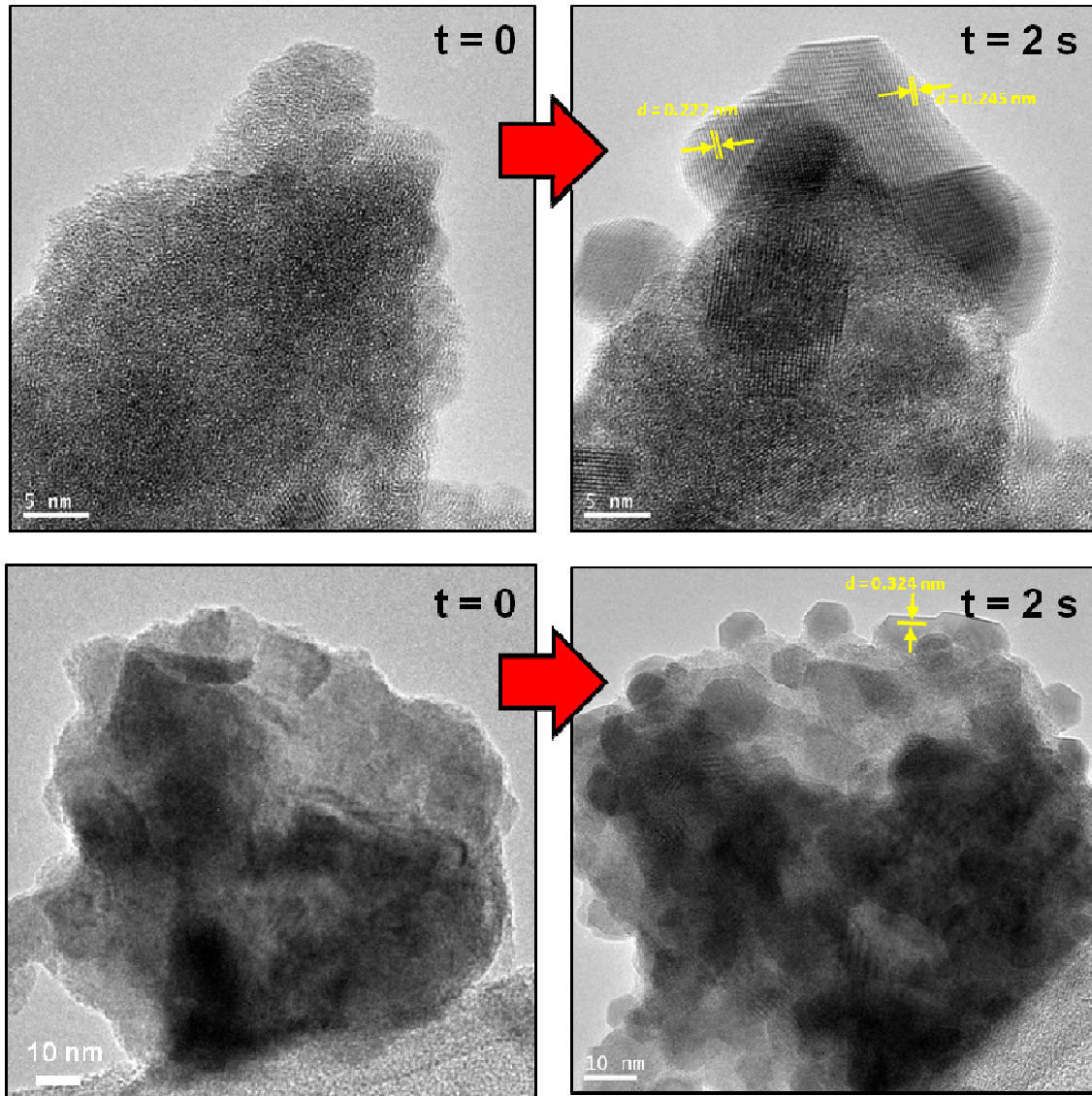


Figura 4.34 Micrografías de HRTEM de nanopartículas de la muestra de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ antes y después de realizar los análisis de EDS donde se muestra la cristalización in-situ por la exposición al haz de electrones durante el análisis.

Sin embargo, como se observa en los difractogramas de Rayos X de las muestras calcinadas mostrados en la **figura 4.35**, para esta composición la aplicación de un tratamiento térmico sobre las muestras mecanosíntetizadas da lugar a la cristalización de una gran cantidad de la fase secundaria $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ para todos los tratamientos térmicos ensayados.

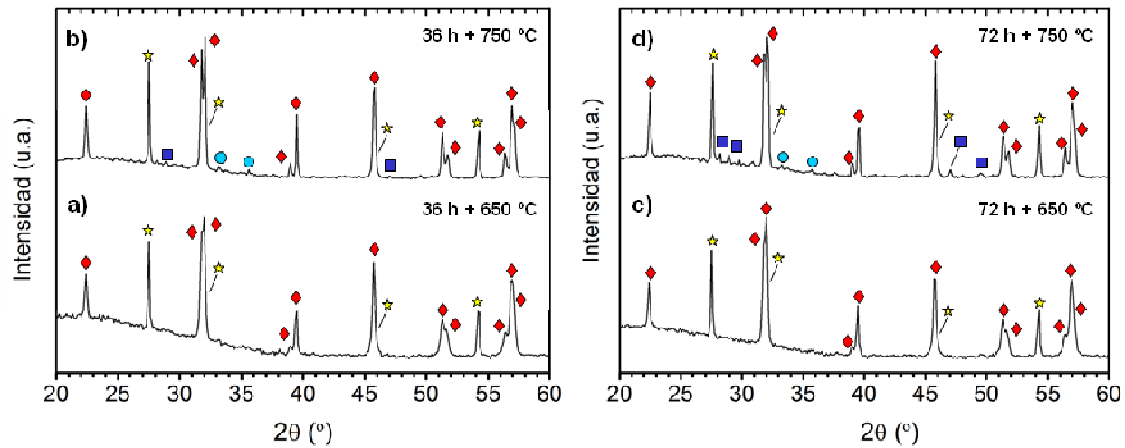


Figura 4.35 Difractogramas de Rayos X de muestras de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenidas por mecano-síntesis durante tiempos de molienda de 36 y 72 horas calcinadas a 650 y 750°C durante 2 horas. Las fases asignadas en cada difractograma se indican con símbolos sobre los picos de difracción: BiFeO_3 (♦), $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (☆), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (■) y Fe_2O_3 (●).

Por otra parte, los picos de difracción de la fase BiFeO_3 en el difractograma de la muestra de composición BFW calcinada ya no se encuentran desplazados respecto a los de la composición sin dopar como lo estaban anteriormente a la calcinación (**figura 4.36**) lo que sugiere que el W^{6+} incorporado a la perovskita durante la mecano-síntesis sale de la estructura con la aplicación de un tratamiento térmico para dar lugar a la formación de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

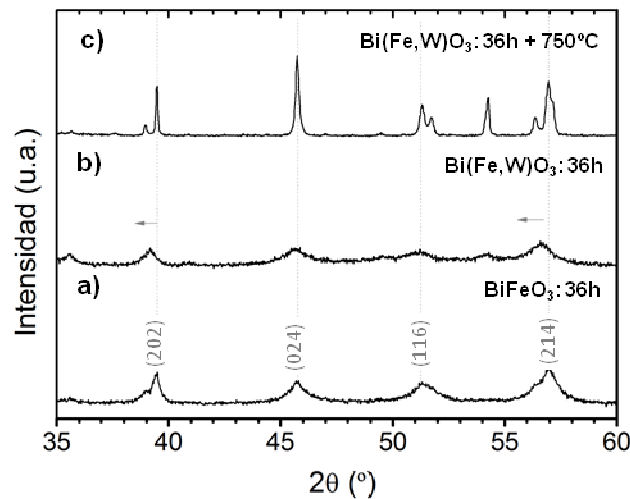


Figura 4.36 Difractogramas de Rayos X normalizados en el rango de $2\theta = 35\text{-}60^\circ$ del polvo obtenido por mecano-síntesis durante 36h para las composiciones BiFeO_3 (a) y $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ (b) y del polvo de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3.075}$ obtenido por mecano-síntesis durante 36 horas y cristalizado a 750°C durante 2h (c).

Para la estimación de los parámetros de red correspondientes a las muestras obtenidas por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda y calcinadas a 750 °C se procedió al ajuste de su perfil de difracción con el software FullProff [21] usando el método de LeBail (**figura 4.37**). Aunque el ajuste es malo debido a la naturaleza multifásica de la muestra y al fuerte solapamiento de los picos de difracción de las distintas fases, los valores obtenidos indican la contracción de la celda unidad respecto al polvo sin calcinar que alcanza valores similares a los de la composición sin dopar (**tabla 4.7**).

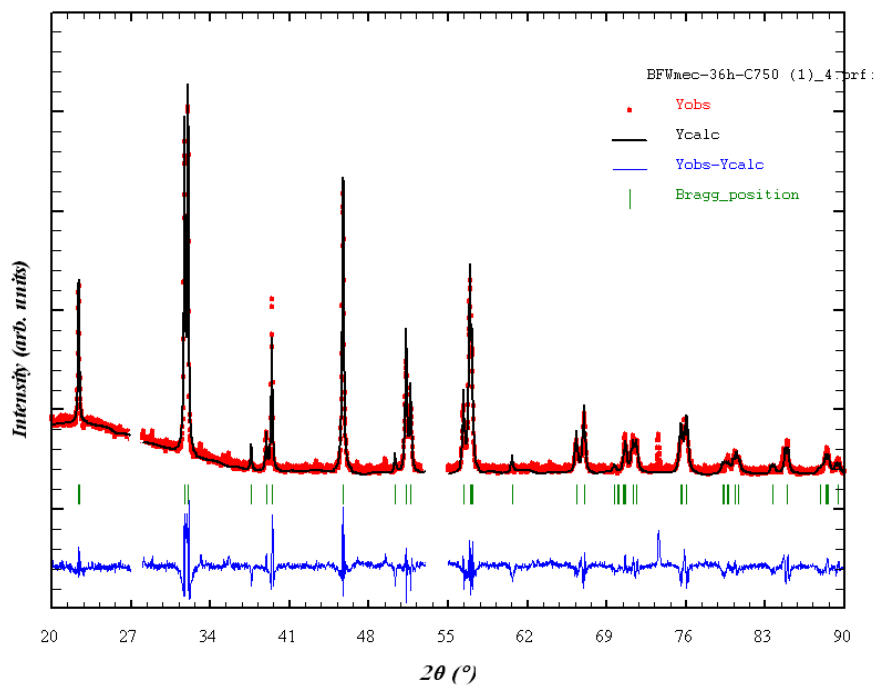


Figura 4.37 Difractograma de Rayos X y refinamiento de los parámetros de red por el método de LeBail de la muestra de BFW obtenida por mecano-síntesis durante 36 horas de molienda y calcinación a 750 °C.

Composición	Síntesis	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ ²
BiFeO ₃	Mezcla óxidos	5.5919 (2)	13.9034(8)	376.50(3)	27.7	17.2	9.93	3.02
	Mecano-síntesis	5.594(4)	13.88(1)	376.2(5)	38.6	26.1	18.89	1.91
	Mecano-sint. + 750°C	5.5927(6)	13.899(2)	376.48(9)	31.8	20.5	10.96	3.49
BiFe _{0.95} W _{0.05} O ₃	Mecano-síntesis	5.62(2)	13.81(5)	377(2)	44.1	27.8	23.24	1.42
	Mecano-sint. + 750°C	5.598(1)	13.897(5)	377.1(2)	37.4	30.8	10.31	8.94

Tabla 4.7 Valores de los parámetros de red obtenidos en los refinamientos de los perfiles de difracción mediante el programa FullProf y factores de fiabilidad de los refinamientos.

Esto viene a indicar que, aunque la técnica de mecano-síntesis permite la obtención de una fase perovskita de BiFeO_3 dopada con W^{6+} , que no parecía posible mediante un procedimiento de mezcla de óxidos, esta fase es inestable y se encuentra acompañada de gran cantidad de partículas de fases secundarias sin cristalizar. Por tanto, con un mínimo aporte de energía tiene lugar la cristalización de una gran cantidad de la fase secundaria $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, ya observada en esta composición durante la síntesis por una vía de mezcla de óxidos.

Las fotografías de FESEM del polvo de composición nominal $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_3$ obtenido por molienda de 36 horas y calcinado a 750°C (**figura 4.38**) muestran aglomerados cuyas partículas ya han comenzado a densificar, probablemente por la presencia de alguna fase líquida. No obstante, como se observa en la **figura 4.38.b**, las partículas presentan en general un tamaño por debajo de los 500 nm. Los análisis de EDS detectaron una elevada heterogeneidad composicional, como era de esperar por la naturaleza multifásica de la muestra.

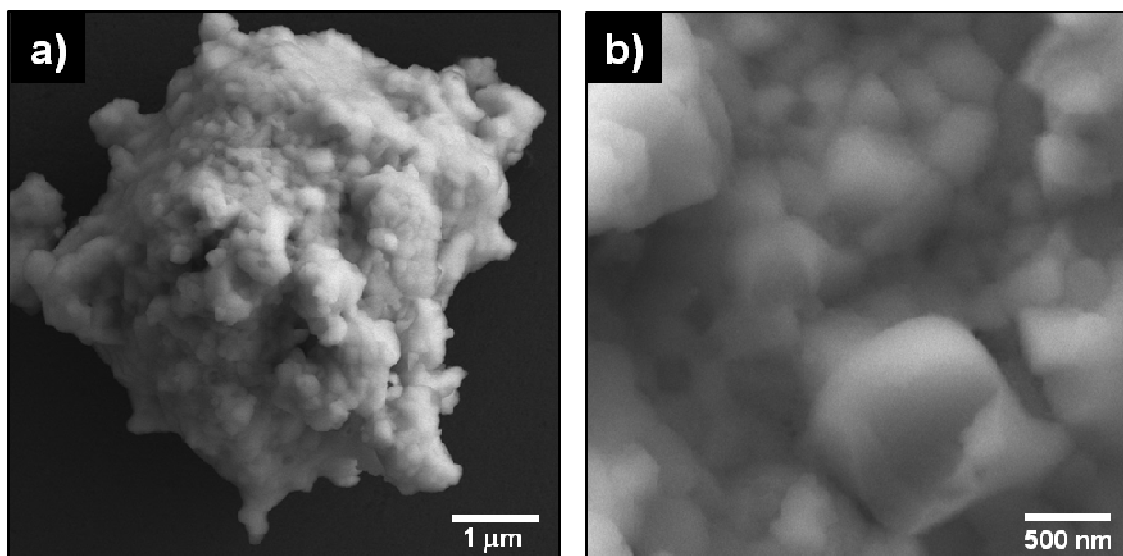


Figura 4.38 Micografías de FESEM de una muestra de composición $\text{BiFe}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_3$ obtenida por molienda de 36 horas y calcinación a 750°C .

4.5 Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo permiten concluir que es posible sintetizar una fase BiFeO_3 con un contenido muy limitado de fases parásitas en presencia de Ti^{4+} mediante un procedimiento de mezcla de óxidos.

El camino de reacción no varía respecto al observado en la composición sin dopar. Los iones Ti^{4+} se incorporan en la estructura perovskita, aunque una parte del titanio añadido se incorpora a las estructuras de las fases secundarias. Además, el dopado con Ti^{4+} parece reducir la presencia de fases secundarias respecto a las observadas en ausencia de dopante, da lugar a una disminución del tamaño de las partículas y mejora la homogeneidad del polvo de síntesis.

En cambio, la adición de una pequeña cantidad de Nb^{5+} o W^{6+} durante la síntesis del BiFeO_3 por mezcla de óxidos, modifica el camino de reacción dando lugar a una evolución térmica de las fases cristalinas diferente a la observada en la composición sin dopar. Además de las fases observadas en ausencia de dopante se detectan nuevas fases conteniendo niobio y wolframio respectivamente. En ambos casos, pero especialmente para la composición modificada con WO_3 , se estabilizan las fases secundarias, que aumentan en proporción respecto al polvo obtenido en condiciones similares en ausencia de dopante. Para esta última composición, la fase BiFeO_3 coexiste con proporciones similares de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ en condiciones que en otras composiciones daban lugar a una fase BiFeO_3 prácticamente pura. No obstante, cuando la composición se modifica con Nb_2O_5 , la incorporación de Nb^{5+} en la estructura del BiFeO_3 es parcial resultando en una distribución heterogénea del tamaño de partícula donde sólo en las partículas más pequeñas se detecta niobio.

Con un método de mecano-síntesis, la evolución de fases durante la formación de BiFeO_3 en presencia de Nb^{5+} o W^{6+} cambia respecto a la observada en la síntesis por mezcla de óxidos. Esto hace posible obtener la fase BiFeO_3 dopada con dichos cationes. Sin embargo, las muestras de dichas composiciones obtenidas por este método contienen una cierta cantidad de fases secundarias nanocristalinas o amorfas.

La aplicación de un tratamiento térmico sobre los polvos mecano-sintetizados, además de dar lugar a la cristalización de la fase BiFeO_3 , produce la cristalización de las fases secundarias, especialmente en el caso de la composición modificada con WO_3 . En dicha composición el tratamiento térmico resulta en un producto con cantidades similares de BiFeO_3 y

Bi₁₄W₂O₂₇ y donde el W⁶⁺ añadido no parece estar incorporado en la fase perovskita.

Sin embargo, en el caso de la composición modificada con Nb₂O₅, las condiciones óptimas de calcinación dan lugar a una proporción de subproductos menor que la observada para esta misma composición con una síntesis por mezcla de óxidos.

Referencias:

1. SIMÕES, A.Z.; GARCIA, F.G.; RICCARDI, C.D.S., Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **116**(2-3): p. 305-309.
2. IANCULESCU, A. et al., The role of doping on the structural and functional properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ magnetoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010.
3. MINH, N.V.; THANG, D.V., Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic Bi_{1-x}Y_xFeO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **505**(2): p. 619-622.
4. ZHANG, Z. et al., Density functional theory plus U study of vacancy formations in bismuth ferrite. *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(23).
5. QI, X. et al., Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(6): p. 1-3.
6. VALANT, M.; AXELSSON, A.K.; ALFORD, N., Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**: p. 5431-5436.
7. XU, Q. et al., The magnetic properties of BiFeO₃ and Bi(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **485**(1-2): p. 13-16.
8. JUN, Y.K.; HONG, S.H., Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2007. **144**(7-8): p. 329-333.
9. BERNARDO, M.S.; JARDIEL, T.; VILLEGAS, M., Synthesis and microstructural evolution of BiFeO₃ ceramics modified with ZnO. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, 2010. **49**(1): p. 47-52.
10. AZOUGH, F. et al., Microstructure and properties of Co-, Ni-, Zn-, Nb- and W-modified multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **30**(3): p. 727-736.
11. KUMAR, M.; YADAV, K.L., The effect of Ti substitution on magnetoelectric coupling at room temperature in the BiFe_{1-x}Ti_xO₃ system. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006. **18**(40).
12. KUMAR, M.; YADAV, K.L., Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system. *Journal of Applied Physics*, 2006. **100**(7).
13. WANG, Y.; NAN, C.W., Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(5).
14. JUN, Y.K. et al., Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2005. **135**(1-2): p. 133-137.
15. SIMÕES, A.Z.; GARCIA, F.G.; RICCARDI, C.S., Piezoresponse behavior of niobium doped bismuth ferrite thin films grown by chemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **493**(1-2): p. 158-162.
16. CHENG, L. et al., Enhanced piezoelectric properties of epitaxial W-Doped BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Express*, 2010. **3**(10).
17. LYUBUTIN, I.S.; GAVRILIUK, A.G.; STRUZHUKIN, V.V., High-spin-low-spin transition and the sequence of the phase transformations in the BiFeO₃ crystal at high pressures. *JETP Letters*, 2008. **88**(8): p. 524-530.
18. LIU, H.; LIU, Z.; YAO, K., Improved electric properties in BiFeO₃ films by the doping of Ti. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007. **41**(2): p. 123-128.
19. HONGRI, L. et al., Effects of substitution of Ti for Fe in BiFeO₃ films prepared by sol-gel process. *Physica B: Condensed Matter*, 2007. **400**(1-2): p. 252-256.
20. KHOMCHENKO, V.A. et al., Intermediate structural phases in rare-earth substituted BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, 2010. **45**(4): p. 416-419.
21. ROISNEL, T.R.-C., J., Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*, 1993. **192**(55).

22. BEEKMAN, C. et al., Raman study of the phonon symmetries in BiFeO₃ single crystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2012. **86**(2).
23. BIELECKI, J. et al., Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO₃: Insights from Raman spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2012. **86**(18).
24. HERMET, P. et al., Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007. **75**(22).
25. HLINKA, J. et al., Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO₃ from micro-Raman scattering. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2011. **83**(2).
26. TÜTÜNCÜ, H.M.; SRIVASTAVA, G.P., Electronic structure and zone-center phonon modes in multiferroic bulk BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(8).
27. PORPORATI, A.A. et al., Raman tensor elements for multiferroic BiFeO₃ with rhombohedral R3c symmetry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010. **41**(1): p. 84-87.
28. ROUT, D.; MOON, K.S.; SUK-JOONG, L.K., Temperature-dependent Raman scattering studies of polycrystalline BiFeO₃ bulk ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009. **40**(6): p. 618-626.
29. KOTHARI, D. et al., Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008. **320**(3-4): p. 548-552.
30. GAUTAM, A. et al., Crystal structure and magnetic property of Nd doped BiFeO₃ nanocrystallites. *Materials Letters*, 2011. **65**(4): p. 591-594.
31. LI, Y. et al., Structural distortion and room-temperature ferromagnetization of Co-doped and (Eu, Co)-codoped BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Letters*, 2012. **87**: p. 117-120.
32. MUKHERJEE, S. et al., Influence of Zr doping on the structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 2010. **107**(12).
33. VAN MINH, N.; GIA QUAN, N., Structural, optical and electromagnetic properties of Bi_{1-x}HoxFeO₃ multiferroic materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(6): p. 2663-2666.
34. POPA, M. et al., Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO₃ powders from a polymeric precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(9): p. 2723-2727.
35. HAUMONT, R. et al., Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008. **78**(13).
36. LU, J. et al., Phase equilibrium of Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system and growth of BiFeO₃ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2011. **318**(1): p. 936-941.
37. MAITRE, A.; FRANCOIS, M.; GACHON, J.C., Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004. **25**(1): p. 59-67.
38. PEITEADO, M. et al., Thermal evolution of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ system in the region of interest for varistors. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(8): p. 2319-2325.
39. PEITEADO, M., *Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃*, in *Química Inorgánica 2004*, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
40. LUFASO, M.W. et al., Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system Bi₂O₃-Fe₂O₃-Nb₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. **179**(12): p. 3900-3910.
41. GREY, I.E. et al., Chemical twinning of the pyrochlore structure in the system Bi₂O₃-Fe₂O₃-Nb₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. **180**(1): p. 158-166.

42. MILLER, W.; CAUSERET, L.; LING, C.D., Frustrated magnetism and local structural disorder in pyrochlore-type $\text{Bi}_{1.89}\text{Fe}_{1.16}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{6.95}$. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2010. **22**(48).
43. SARAVANA KUMAR, K. et al., Mechanical milling assisted synthesis of Ba-Mn co-substituted BiFeO_3 ceramics and their properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. **45**(41).
44. SANTOS, I.A. et al., Structural, microstructural and Mössbauer spectral study of the $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ mechanosynthesized system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**(32-35): p. 3721-3724.
45. MOURE, A.; TARTAJ, J.; MOURE, C., Processing and characterization of Sr doped BiFeO_3 multiferroic materials by high energetic milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(25): p. 7042-7046.
46. MAURYA, D. et al., Magnetic studies of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009. **21**(2).
47. FREITAS, V.F. et al., Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **461**(1-2): p. 48-52.

CAPÍTULO 5:

Sinterización y microestructura de materiales basados en BiFeO_3

5.1 Introducción

Una vez estudiada la síntesis de los diferentes materiales de BiFeO_3 , tanto sin dopar como modificado con distintos donores, se procede al estudio de la preparación de materiales densos en volumen. Para la densificación de estos materiales es necesario someterlos a un tratamiento térmico y en este punto, la presencia de fases secundarias juega un papel muy importante. De acuerdo con la información recogida en la literatura, la presencia de una fase rica en bismuto de tipo silenita puede generar una fase líquida a temperaturas en el entorno de 775-800 °C [1-3]. Esto, junto con la baja reactividad de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, hace que los materiales de síntesis con altos contenidos de fases secundarias conduzcan necesariamente a una microestructura heterogénea. Por lo tanto, en este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en la

sinterización y desarrollo microestructural de aquellos materiales con un contenido menor de fases secundarias. Atendiendo a las conclusiones extraídas de los capítulos anteriores se seleccionaron los polvos de síntesis que se recogen en la **tabla 5.1**. En dicha tabla se indica la composición nominal, el método de síntesis y las condiciones específicas de preparación para cada uno de los materiales seleccionados, así como los acrónimos que se utilizarán a partir de ahora para designar cada una de estas composiciones de partida.

Composición nominal	Método de obtención	Condiciones de síntesis	Acrónimo material
BiFeO ₃	mezcla de óxidos	750 °C /2h (3 °C/min)	BFox
	mecanosíntesis	molienda 36 horas	BFmec
		mol. 36h + 650°C /1h (3°C/min)	BFmec-C650
Bi(Fe _{0.95} Ti _{0.05})O ₃	mezcla de óxidos	800 °C /2h (3 °C/min)	BFTox
Bi(Fe _{0.95} Nb _{0.05})O ₃	mezcla de óxidos	800 °C /2h (3 °C/min)	BFNox
	mecanosíntesis	molienda 36 horas	BFNmec
		mol. 36h + 650°C /1h (3°C/min)	BFNmec-C650
Bi(Fe _{0.95} W _{0.05})O ₃	mezcla de óxidos	800 °C /2h (3 °C/min)	BFWox

Tabla 5.1 Listado de composiciones seleccionadas -y condiciones de preparación de éstas- para la preparación de materiales en volumen y estudio de evolución microestructural.

5.2 Densificación de los materiales

Los estudios realizados en los capítulos anteriores han permitido conocer las características composicionales, estructurales y morfológicas de los polvos cerámicos basados en BiFeO₃ que se usarán como materiales de partida para la preparación de materiales densos. Como en cualquier material cerámico, estas características serán determinantes durante los procesos de sinterización y evolución microestructural de los materiales finales. En la **tabla 5.2** se resumen los resultados más relevantes de la caracterización de los polvos de partida sintetizados según lo estudiado en los **capítulos 3 y 4**. Además, se estudio la distribución del tamaño de los agregados mediante la técnica de Laser-Coulter. Estos resultados se incluyen también en la **tabla 5.2**. Se observa que el estado de aglomeración de las muestras obtenidas por mecano-síntesis es muy desfavorable, por la presencia de partículas amorfizadas que contribuyen a formar grandes agregados.

Composición	% BiFeO ₃ Parámetros de red (DRX)	Fases secundarias (DRX, SEM, TEM, Raman)	Tamaño de partícula (FESEM, TEM)	Estado de aglomeración (Laser Coulter)
BFox	~ 97 % a=b=5.5771(4) Å c=13.866(2) Å	Bi₂₅FeO₃₉ (3 % DRX) Bi₂Fe₄O₉ (TEM)	0.7 μm – 1 μm (FESEM) X-X' nm (TEM)	d(v,10) = 0.31 μm; d(v,50) = 2.00 μm; d(v,90) = 5.01 μm
BFmec	100 % a=b=5.594(4) Å c=13.88(1) Å	Fase amorfizada	~ 50 nm (HRTEM) (nanocristalina)	Distribución muy ancha y continua (0.1 μm – 100 μm)
BFmec+c	~ 98 % a=b=5.5927(6) Å c=13.899(2) Å	Bi₂₅FeO₃₉ (2 % DRX)	100nm -10μm (FESEM)	Distribución muy ancha y continua (0.1 μm – 100 μm)
BFTox	~ 93 % a=b=5.580(1) Å c=13.848(6) Å	Bi₂₅FeO₃₉ (7 % DRX) Bi₂Fe₄O₉ (Raman)	300 nm – 1 μm (FESEM) 100 - 20 nm (HRTEM)	d(v,10) = 0.25 μm; d(v,50) = 0.89 μm; d(v,90) = 2.14 μm
BFNox	~ 77 %	Bi₂Fe₄O₉ (11 % DRX) Bi_{1.89}Fe_{1.16}Nb_{0.95}O_{6.95} (11 % DRX)	300 nm – 1 μm (FESEM) 1 μm - 5 nm (TEM)	d(v,10) = 0.22 μm; d(v,50) = 0.56 μm; d(v,90) = 1.24 μm
BFNmec	100 % a=b=5.580(1) Å c=13.848(6) Å	Fase amorfizada	10 - 50 nm (HRTEM)	Distribución muy ancha y continua (0.1 μm – 100 μm)
BFNmec-+c	97 % a=b=5.600 (2) Å c= 13.858 (7) Å	Bi₂₅FeO₃₉ (3 % DRX)	100nm -10μm μm (FESEM)	Distribución muy ancha y continua (0.1 μm – 100 μm)
BFWox	46 % (*)	Fe₂O₃ (12 % DRX) Bi₁₄W₂O₂₇ (42 % DRX)	200 nm – 1 μm (FESEM)	d(v,10) = 0.26 μm; d(v,50) = 0.65 μm; d(v,90) = 1.35 μm

Tabla 5.2 Resumen de las características estructurales y morfológicas de los polvos cerámicos que se usarán como materiales de partida para la preparación de materiales densos en volumen. (*) La estimación de la proporción de fases calculada para los materiales de *BFWox* es muy basta como consecuencia del fuerte solapamiento de los picos de difracción de las distintas fases.

La evolución del proceso de contracción del material se estudió en primer lugar mediante microscopía de calefacción sobre el polvo sin dopar obtenido por mezcla de óxidos (BFox). El objeto fue identificar la posible formación de fases líquidas de baja temperatura y determinar la descomposición y fusión masiva del material. En la **figura 5.1** se representan los datos obtenidos. En la curva de la contracción puede observarse cómo la contracción de estos materiales comienza a temperaturas de en torno a 600°C, alcanzando una mayor velocidad de contracción en torno a 780 °C. A la temperatura de 830 °C, donde el material ya ha contraído aproximadamente un 25 %, la contracción se ralentiza interrumpiéndose prácticamente hasta los 920 °C. Teniendo en cuenta el rango de temperaturas, cabe considerar la posible descomposición de la fase BiFeO_3 como responsable de esta parada de la contracción, en consonancia con los resultados obtenidos durante el estudio de la síntesis de BiFeO_3 . Si se observan las imágenes de la muestra, la tomada a 920 °C presenta ya formas suavizadas, lo que indica la presencia de fase líquida en cantidades muy significativas. Por tanto, en este rango se inicia la fusión de la fase rica en bismuto que va incorporando hierro a su composición y descomponiendo la ferrita. A partir de 920 °C el material comienza a contraer de nuevo, la propia ferrita de bismuto comienza a fundir y a 970 °C funde la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y el material fluye por completo.

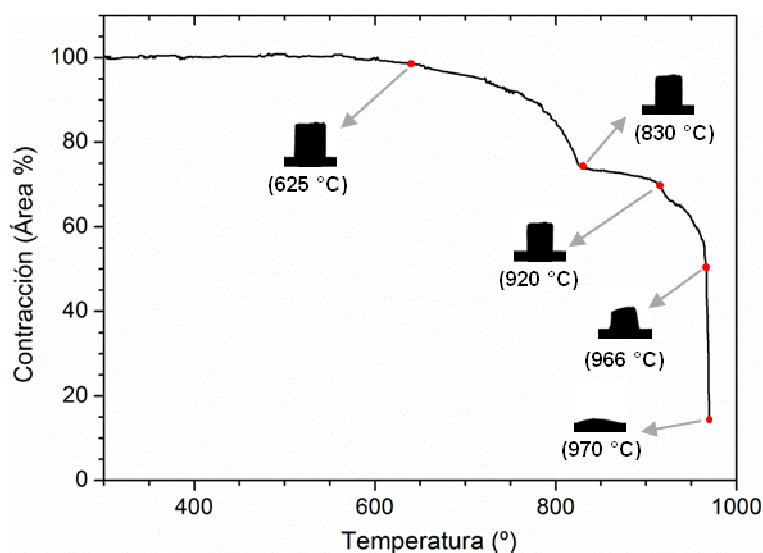


Figura 5.1 Microscopía de calefacción registrada a 3°C/min para una muestra de *BFox*. Porcentaje de contracción (en área %) frente a temperatura e imágenes representativas de la muestra en distintos puntos.

5.2.1 Sinterización no isoterma

Para el estudio comparativo de la contracción con la temperatura en las distintas composiciones seleccionadas se empleó la técnica de dilatometría, que permite observar la contracción lineal durante el calentamiento a velocidad constante. Para evitar dañar el dispositivo experimental las dilatometrías se registraron sólo hasta temperaturas en las que no se produce una fusión masiva, es decir, hasta 800-850 °C.

En la **figura 5.2** se muestra la contracción lineal y las velocidades de contracción en función de la temperatura para materiales de composición sin dopar obtenidos por mezcla de óxidos (*BFox*) y mecano-síntesis sin y con calcinación previa (*BFmec* y *BFmec+c* respectivamente). Los polvos obtenidos por vía óxidos comienzan a contraer a temperaturas en torno a los 600-650 °C. La derivada de la curva de contracción (**figura 5.2.b**) sólo muestra un mínimo a 800 °C, indicando que aparentemente hay un solo mecanismo de contracción. El pico es bastante ancho y es consistente con un mecanismo de contracción predominante en estado sólido. En algunos experimentos anteriores realizados para esta composición se ha observado la presencia de una cierta proporción de fase rica en rismuto tras tratamientos térmicos a temperaturas de 800 °C (**figura 3.6**) e incluso a 775 °C (**figura 3.7**). Sin embargo, la fase líquida formada en este rango de temperaturas, no parece tener las características necesarias para conducir a un mecanismo de sinterización en fase líquida. No obstante, la dilatometría es un ensayo dinámico por lo que el comportamiento en un ensayo estático, donde el material se mantiene un cierto tiempo a una determinada temperatura, puede ser diferente. Los valores de contracción lineal alcanzados son del orden del 14 %. Suponiendo un comportamiento isótropo, la muestra contraería valores del orden de un 40-45% en volumen.

Para el polvo obtenido por vía de mecano-síntesis sin cristalización previa (*BFmec*) la curva de contracción lineal (**figura 5.2.a**) muestra que el sistema comienza a densificar en el entorno de 400 °C, temperaturas muy bajas en comparación con el polvo obtenido por mezcla de óxidos (*BFox*). Esto se explica por el tamaño nanométrico de las partículas del polvo obtenido por mecano-síntesis (**tabla 5.2**) que resulta en una muy elevada reactividad. En

estas partículas amorfizadas, los mecanismos de difusión se activan a bajas temperaturas haciendo que las partículas comiencen a sinterizar dentro de los agregados a al mismo tiempo que van cristalizando. El material sigue contrayendo lentamente hasta los 800 °C aproximadamente donde comienza a densificar más rápidamente (**figura 5.2.b**). No obstante, la contracción alcanza valores muy inferiores a los observados en los polvos de *BFox*, en concreto, un 5.5% frente a un 14% observado anteriormente. La baja contracción de este material se debe a la elevada heterogeneidad del material de partida. La presencia de una fracción de partículas muy pequeñas y otra fracción de partículas más grandes con diferente cristalinidad formando agregados provoca contracción diferencial. Así, las partículas de los aglomerados presentes en el polvo de partida densifican entre sí, pero los agregados compactos formados no densifican entre ellos dejando grandes poros.

Los procesos de recristalización podrían evitarse con la aplicación de un tratamiento de cristalización previa seguida de una molienda que aumente la homogeneidad del polvo calcinado, condiciones empleadas para la preparación de los materiales de la serie *BFmec+c*. Como se observa en la **figura 5.2.a**, estas condiciones resultan en un comportamiento de densificación diferente. La contracción comienza a temperaturas en torno a 600 °C, de nuevo por un mecanismo en estado sólido. Sin embargo, en este caso el aumento de la pendiente de la curva de contracción -reflejado en un pico pronunciado en velocidad de contracción observado a partir de 790 °C (**figura 5.2.b**)- apunta un mecanismo de sinterización en fase líquida. Esta temperatura es próxima a los puntos de fusión de la fase líquida rica en bismuto, lo que indica que el líquido que aparece en este sistema se trata de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. La aparición de líquido también es probable en los materiales de mecanosíntesis sin calcinación previa (*BFmec*), como se deduce a partir del cambio de pendiente de su curva de contracción lineal (**figura 5.2.a**). No obstante, en para estos materiales la contracción se retrasa a mayores temperaturas y en el ensayo de dilatometría no se llega a registrar el pico en la curva de la velocidad de contracción. Aunque los valores de contracción alcanzados en los materiales de *BFmec+c* a 850 °C son superiores a los obtenidos para el polvo de *BFmec*, éstos continúan siendo menores que los observados en los polvos preparados por mezcla de óxidos (*BFox*). Los menores valores de contracción alcanzados se explican, al igual que para el polvo de *BFmec* (aunque en menor medida al

estar mucho más cristalizado), por las heterogeneidades en el polvo de partida (**tabla 5.2**).

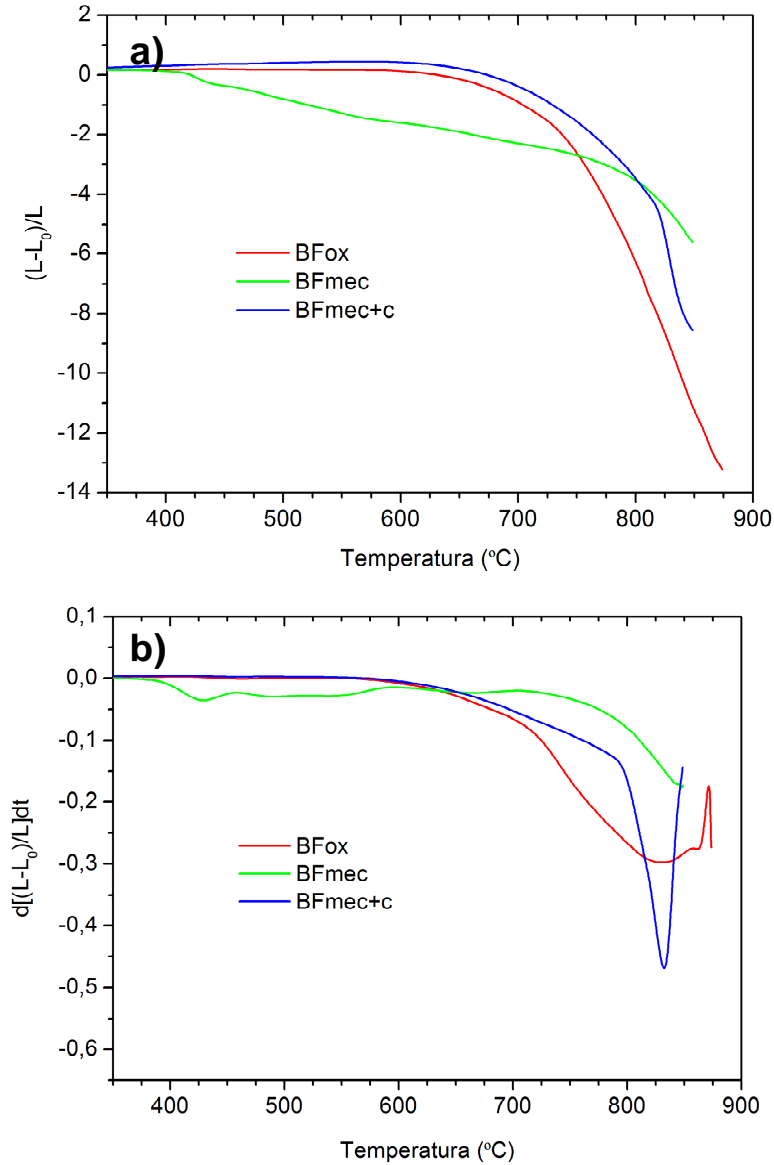


Figura 5.2 Contracción lineal (a) y velocidad de contracción (b).de muestras de composición BiFeO_3 sin dopar obtenidos por mezcla de óxidos (BFox) y mecano síntesis sin y con calcinación previa (BFmec y BFmec+c respectivamente)

En la **figura 5.3** se muestra la contracción lineal (a) y la velocidad de contracción lineal (b) en función de la temperatura para materiales obtenidos por síntesis de mezcla de óxidos de la composición sin dopar (BFox) y de las modificadas con TiO_2 (BFTox), Nb_2O_5 (BFNox) o WO_3 (BFWox). En los materiales dopados con titanio, la contracción se desplaza a temperaturas

mayores, por lo que parece que la densificación se retrasa con respecto al material sin dopar.

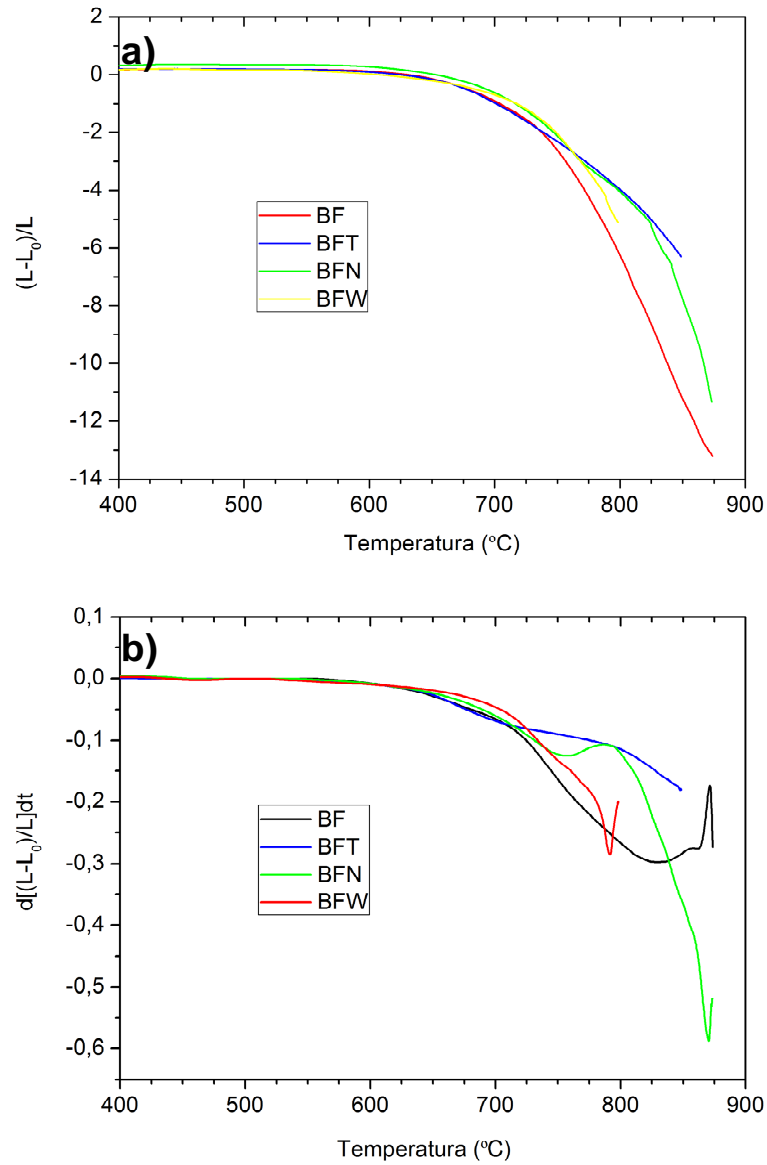


Figura 5.3 Contracción lineal **(a)** y velocidad de contracción **(b)**.de muestras obtenidas por mezcla de óxidos de composiciones sin dopar (BFox) y modificadas con Titanio (BFTox), Niobio (BFNox) o wolframio (BFWox)

Para la composición modificada con niobio (*BFNox*), se observa un cambio de pendiente en la curva de la contracción lineal (**figura 5.2.a**) y un máximo en la velocidad de contracción (es decir, un mínimo en la curva de la **figura 5.2.b**) a la temperatura de 750°C no observado en los materiales de BFox ni de BFTox. Este pico de la velocidad de contracción se interpreta como

un máximo de densificación consecuencia del inicio de la sinterización de los agregados de las partículas de tamaño nanométrico observadas mediante TEM (**figura 4.16**). Tras este comienzo de la densificación a bajas temperaturas, la contracción se ralentiza volviendo a acelerarse en torno a los 800 °C, es decir, a temperaturas similares a las que la composición sin dopar, BFox , presentaban la máxima velocidad de contracción. No obstante, en este caso la contracción en este entorno de temperaturas es algo más lenta que en BFox - como se deduce de la menor pendiente de curva de la contracción lineal- consecuencia de la mayor heterogeneidad en el tamaño y la morfología de las partículas de BFNox . Los valores de contracción alcanzados, son similares a los observados en la composición sin dopar.

En el caso de la composición modificada con wolframio (BFWox), el comportamiento inicial es similar al de la composición sin dopar, BFox ; aunque a 790 °C la curva de la derivada muestra un pico agudo que podría ser consistente con la aparición de una fase líquida.

En la **figura 5.4** se presentan las curvas registradas en los ensayos dilatométricos de muestras de la composición con niobio obtenidas por mecano-síntesis sin y con calcinación previa (BFNmec y BFNmec+c) comparadas con las curvas discutidas anteriormente correspondientes a la composición sin dopar obtenidas en iguales condiciones (BFmec y BFmec+c). En los materiales preparados por activación mecanoquímica sin calcinación previa, BFmec y BFNmec , las características morfológicas de las partículas son las que dominan la contracción, que es muy similar en ambos casos.

La aplicación de un tratamiento de calcinación seguido de la homogeneización del polvo, también produce algunas mejoras en la curva dilatométrica de los materiales mecano-sintetizados modificados con niobio. De nuevo, a bajas temperaturas parece evitarse el efecto de contracción diferencial originado por la recristalización de partículas amorfas. La contracción alcanzada a 850 °C mejora respecto de la muestra a la que no se le aplicó tratamiento térmico previo (BFNmec), si bien en este caso el porcentaje de contracción a 850 °C no supera el 6 %. Los bajos valores de contracción alcanzados se debe a que la heterogeneidad de las partículas de BFNmec+c es muy elevada. Las micrografías TEM de una muestra de composición con niobio obtenida por mecano-síntesis y calcinada a 750 °C

(figura 4.26) revelan que tras la aplicación del tratamiento térmico aún hay presente una elevada fracción de agregados de nanopartículas. En los polvos de *BFNmec+c* el tratamiento de cristalización se realizó a 650 °C por lo que es esperable que esta fracción de nanopartículas sea todavía mayor.

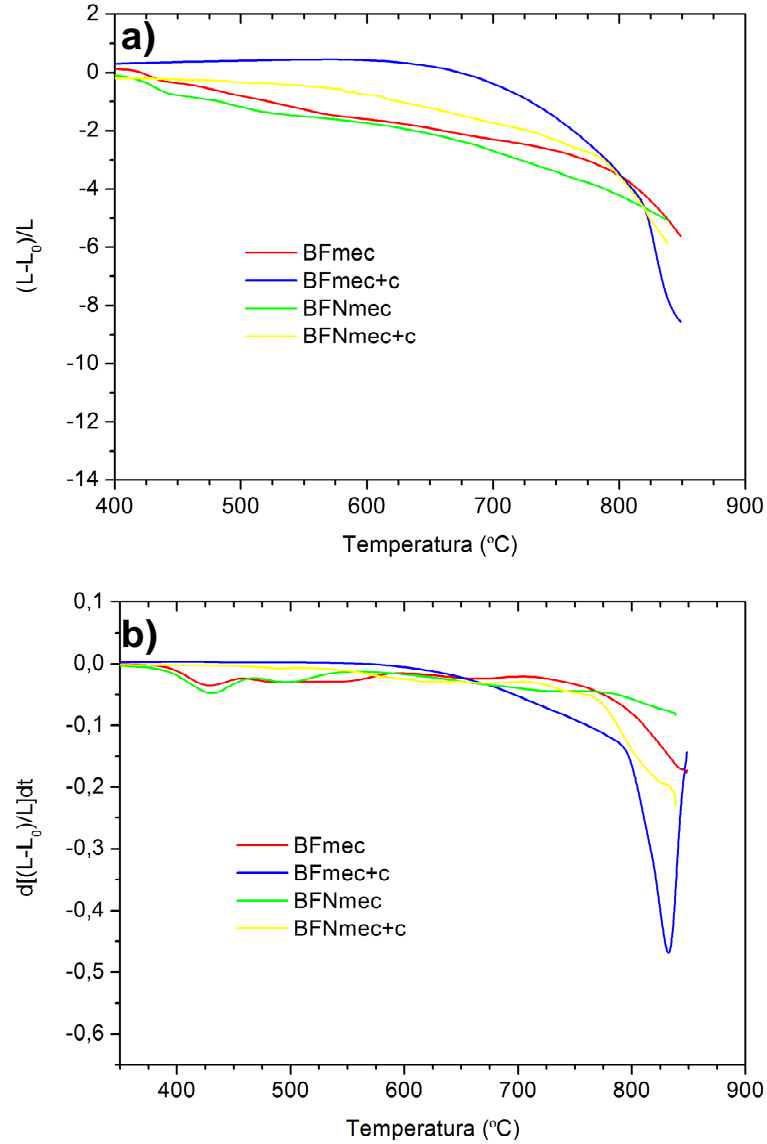


Figura 5.4 Dilatometrias de muestras de composiciones sin dopar y dopada con Nb5+ obtenidas por mecanosíntesis sin y con calcinación previa.

5.2.2 Sinterización isoterma

Tras el estudio en condiciones no isotermas mediante dilatometría, se procedió al estudio de la densificación en condiciones isotermas. Los ensayos de sinterización en estas condiciones se realizaron en los intervalos de temperaturas en los que, mediante los estudios anteriores, se observó que es posible conseguir la densificación de los materiales. En la **figura 5.5.** se presentan los resultados de densidad final frente a temperatura de sinterización para un tiempo de permanencia a temperatura máxima de 2h.

En los materiales de composición sin dopar obtenidos por mezcla de óxidos (BFox) la máxima densificación se obtiene en la sinterización a temperaturas de 800 °C, donde se alcanza una densidad de 8.0 g/cm³ que equivale a un 95.4 % de la densidad teórica de la fase BiFeO_3 (8.616 g/cm³ según ICDD n° 01-072-0112). Este valor de densidad es más elevado que los valores comúnmente descritos en la bibliografía para materiales de BiFeO_3 obtenidos por mezcla de óxidos que, como se vio en el capítulo 1, no suelen alcanzar el 95 % de la densidad teórica de la perovskita [1, 2, 4]. A mayores temperaturas de sinterización la densidad de los materiales obtenidos disminuye hasta valores de 6.8 g/cm³ (un 80% de la densidad teórica del BiFeO_3) tras los tratamientos térmicos realizados a 900 °C. La disminución de la densidad a altas temperaturas de sinterización está relacionada con la mayor proporción de las fases secundarias, de menor densidad que la perovskita.

La adición de titanio retrasa la temperatura de máxima densificación, como se deduce al comparar las curvas de sinterización de los materiales de BFox y BFTox . Sin embargo, al aumentar la temperatura de sinterización a 825 °C, la densidad de los materiales de BFTox alcanza un valor equivalente a un 97.2 % de la densidad teórica del BiFeO_3 , mayor aún que la de los materiales sin dopar en sus condiciones de máxima densificación. La mejora en la densificación con la adición de Ti^{4+} podría relacionarse con la mayor homogeneidad de las partículas de BiFeO_3 conseguida mediante el dopado. Por otra parte, la densidad de los materiales de BFTox no disminuye con el aumento de la temperatura como sucedía con los materiales de BFox . Esto puede apuntar a una mayor estabilidad de la fase BiFeO_3 en presencia de Ti^{4+} que evite la aparición masiva de fases secundarias.

En el caso de los materiales de *BFNox*, la densidad máxima alcanzada - obtenida en la sinterización a 825 °C durante dos horas- es de 7.7 g/cm³, un 92.1 ± 0.5 % de la densidad teórica del BiFeO₃, significativamente menor que en la composición sin dopar *BFox*. Al igual que en ausencia de dopante, mayores temperaturas de sinterización dan lugar a una disminución de la densidad de de estos materiales.

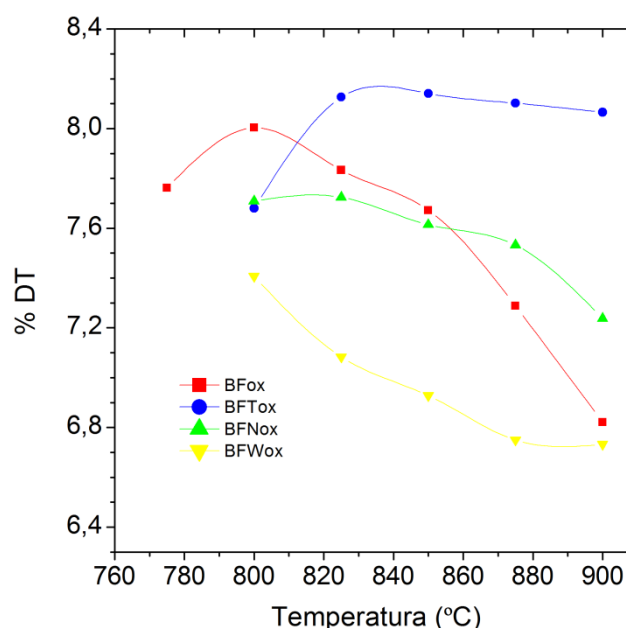


Figura 5.5 Densidad en función de la temperatura de sinterización de muestras de composición sin dopar obtenidas por los métodos de síntesis de mezcla de óxidos, coprecipitación y mecanosíntesis sin y con calcinación previa.

La densificación de los materiales de BFWox es aún menor que para la composición modificada con niobio y mucho menor que para las composiciones sin dopar o la modificada con titanio. La máxima densidad, 7.4 g/cm³, se consigue en la sinterización a 800 °C, no llegándose a alcanzar un 90% de la densidad teórica del BiFeO₃. Para sinterizaciones a mayores temperaturas la densidad disminuye bruscamente y a partir de 850 °C las muestras funden parcialmente. Teniendo en cuenta las fases presentes en los polvos calcinados (**tabla 5.2**), esta situación debe atribuirse a la fusión de la fase de tipo silenita, cuyo punto de fusión se establece en 775-785 °C según los diagramas de fase del sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃, pero que podría ser aún menor en presencia de W⁶⁺.

La síntesis por métodos mecanoquímicos da lugar a densidades más bajas al aplicar ciclos de sinterización similares, como era de esperar en vista

de los ensayos de dilatometría analizados en el anterior apartado (**figura 5.2**). Para estos materiales (series BFmec y BFNmec), la elevada porosidad no permitía la medida de la densidad por el método de Arquímedes en agua, por lo que su densidad fue estimada por medida de las dimensiones de las muestras.

Las densidades máximas obtenidas para materiales de mecano-síntesis son de ~ 6.9 g/cm³ (lo que equivale a un 82% de la densidad teórica de la fase BiFeO₃) para los materiales de BFmec sinterizados a 800 °C. La densidad de los materiales dopados con niobio (BFNmec) es incluso menor, alcanzando la máxima densidad, ~ 6.6 g/cm³ (sólo un 82% de la densidad teórica de la fase BiFeO₃), en la sinterización a 825 °C. Como era de esperar en vista de los resultados de dilatometría presentados en la **figura 5.2**, la densidad de los materiales de mecano-síntesis mejoró ligeramente mediante la aplicación de un tratamiento de cristalización previo seguido de un proceso de homogeneización que evita los procesos de recristalización a bajas temperaturas. Así, la sinterización a temperaturas de 750 °C da lugar a densidades de en torno a 7.03 g/cm³ en materiales de BFmec+c y de en torno a 5.81 g/cm³ en materiales de BFNmec+c, ligeramente superiores a las obtenidas en similares condiciones sin tratamiento de calcinación previa. No obstante, ninguno de estos valores se corresponde con muestras densas y, en general, los materiales de mecano-síntesis presentan una porosidad abierta muy elevada.

5.3 Evolución de las fases cristalinas

Una vez estudiados los intervalos de temperatura en los que es posible densificar cada uno de los materiales seleccionados, se procedió al análisis de la evolución de las fases cristalinas mediante la caracterización de los materiales sinterizados mediante difracción por rayos X (DRX). Como se indicó en el **capítulo 2**, el análisis de DRX se ha realizado sobre muestras en polvo obtenidas a partir de los materiales molturados para evitar la influencia de los efectos superficiales.

Los difractogramas de rayos X de muestras sinterizadas de composición sin dopar BFox (**figura 5.7**) no muestran un aumento significativo de la cantidad de fases secundarias con respecto a los polvos calcinados. A todas

las temperaturas de sinterización se detecta la fase tipo mullita no detectada anteriormente en el polvo de síntesis, aunque la proporción observada es relativamente pequeña. Sólo en las muestras sinterizadas a 900°C se aprecia un ligero aumento de las fases secundarias.

Para la composición modificada con titanio (*BFTox*) la proporción de fases secundarias detectada mediante difracción de rayos X (**figura 5.7.e-h**) es, para todas las temperaturas de sinterización, muy similar a la observada en la composición sin dopar (*BFox*). En la **tabla 5.3**, pueden consultarse los valores aproximados de la proporción de fases estimados a partir de las intensidades de los picos de difracción. De nuevo, al igual que en los de las muestras sinterizadas de la composición sin dopar, la fase rica en hierro de tipo mullita -no detectable en los polvos calcinados de esta composición mediante difracción de rayos X, aunque evidenciada mediante espectroscopía Raman (**figura 4.7**)- es detectable en los difractogramas realizados en las muestras sinterizadas. Al igual que para la composición sin dopar, el aumento de la temperatura de la sinterización no da lugar a cambios significativos hasta la temperatura de 900°C.

Sin embargo, cabe destacar que los picos de difracción para la composición *BFTox* muestran un ensanchamiento muy apreciable respecto a los picos de difracción de la composición *BFox*, indicando una disminución del tamaño de cristal en estas muestras. El tamaño de cristal, calculado usando la ecuación de Scherrer sobre el pico de difracción más intenso, correspondiente al plano (110) de la perovskita, está en el orden de 40-50 nm para las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas. Este tamaño es muy inferior al de la composición sin dopar cuyo tamaño de cristal parece ser superior al rango para el que es válido este método [5]. Los valores de tamaño de cristal calculados para las muestras sinterizadas de *BFTox*, indican que el tamaño de cristal prácticamente no varía con respecto al observado en los polvos calcinados. Esto último, viene a indicar que la adición de titanio parece controlar o incluso bloquear el crecimiento de los cristales durante los tratamientos térmicos realizados para la sinterización del material.

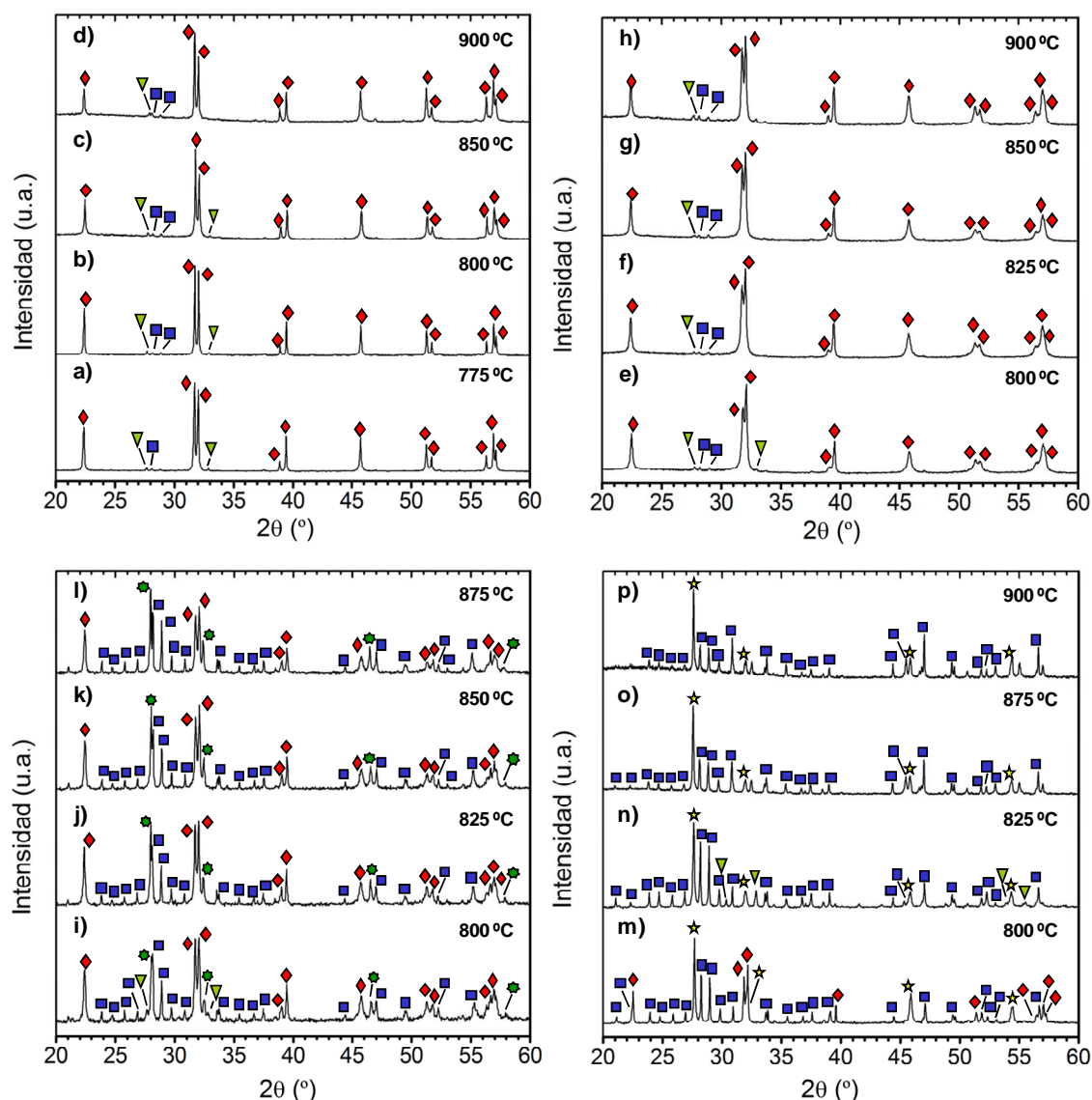


Figura 5.7 Difractogramas de rayos X de muestras molidas de *BFox*, *BFTox*, *BFNox* y *BFWox* sinterizadas a distintas temperaturas.

Para la composición modificada con niobio, *BFNox*, los difractogramas de rayos X (**figura 5.7.i-l**) muestran una muy elevada proporción de fases secundarias para todas las temperaturas de sinterización, en algunos casos incluso superior a la proporción de fase BiFeO_3 (**tabla 5.3**). Por tanto, la sinterización de materiales de *BFNox* da lugar a un aumento muy significativo de la proporción de fases secundarias respecto a la observada en los polvos calcinados (**tabla 5.2**), algo no observado para los materiales de *BFox* o de *BFTox*. En la sinterización a 800 °C, misma temperatura que la usada para la síntesis de la fase BiFeO_3 para estos materiales, los difractogramas (**figura 5.7.i**) muestran, además de una cierta cantidad de la fase BiFeO_3 : una elevada

proporción de la fase rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ya observada en los polvos calcinados, aunque en una mucho menor proporción); una gran cantidad de una fase no observada anteriormente que se identificó como $\text{Bi}_{1.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_{3.30}$ (ICDD nº 00-033-0210) y una pequeña proporción de la fase rica en bismuto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. La fase $\text{Bi}_{1.89}\text{Fe}_{1.16}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{6.95}$ con estructura de tipo pirocloro identificada en los polvos calcinados de *BFNox* (**figura 4.11.d**) no se observa en los difractogramas de las muestras sinterizadas. Estos resultados indican que, durante la sinterización, la fase de tipo pirocloro de Bi-Fe-Nb descompone para dar lugar a una fase basada en bismuto identificada como $\text{Bi}_{1.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_{3.30}$, aunque probablemente también conteniendo iones hierro en su estructura. Esta fase secuestra al bismuto del sistema y deriva en una también elevada proporción de la fase rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. La evolución de las fases cristalinas presentes en el sistema durante la sinterización a 800 °C respecto a los polvos calcinados a misma temperatura evidencia la inestabilidad de la fase BiFeO_3 en presencia de niobio. El aumento de la temperatura de sinterización para esta composición da lugar a un aumento de la proporción de la fase de Bi-Nb (**tabla 5.3**), indicando una mayor cristalización de esta fase. Además, a elevadas temperaturas no se observa la fase de tipo silenita lo que puede indicar, bien que desaparece para dar lugar a la formación de la fase de Bi-Nb, o bien que presente una estructura vítrea y no sea detectable mediante la difracción de rayos X.

En los materiales modificados con wolframio, serie *BFWox*, la formación de fases secundarias durante la sinterización es aún más intensa que para los modificados con niobio, como se deduce de los difractogramas de rayos X de la **figura 5.7**. Aunque la proporción de fases observada en la sinterización a 800 °C (**tabla 5.3**) es similar a la observada en los polvos calcinados (**tabla 5.2**), el aumento de la temperatura de sinterización a 825 °C da lugar a una situación totalmente distinta. A esta temperatura, la fase BiFeO_3 desaparece a ojos de los rayos X la proporción de las fases $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ aumenta significativamente

Composición	T ^a (°C)	% BiFeO_3	% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	% silenita	% Bi-Nb	% Bi-W
BFox	775	95	2	3	-	-
	800	94	2	4	-	-
	850	89	5	6	-	-
	900	84	8	8	-	-
BFTox	800	87	6	7	-	-
	825	90	5	5	-	-
	850	90	5	5	-	-
	900	83	8	8	-	-
BFNox	800	35	29	7	28	-
	825	40	19	2	39	-
	850	40	20	-	39	-
	875	31	29	-	40	-
BFWox	800	30	25	-	-	44
	825	-	39	10	-	51
	875	-	27	-	-	73
	900	-	25	-	-	75

Tabla 5.3 Proporción aproximada de fases en los difractogramas de rayos X de muestras de *BFox*, *BFTox*, *BFNox* y *BFWox* sinterizadas a distintas temperaturas, estimadas a partir de las intensidades de los picos de difracción.

La **figura 5.8** muestra los difractogramas de rayos X de materiales de composición BiFeO_3 y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.05}$ obtenidos directamente por mecano-síntesis, *BFmec* y *BFNmec* respectivamente (es decir, sin tratamiento de calcinación previo). Para los materiales sinterizados de *BFmec*, los difractogramas son muy similares a los obtenidos con las muestras *BFox* no observándose diferencias significativas. En cambio, los difractogramas de rayos X de los materiales modificados con niobio muestran una elevada proporción de fases secundarias para todas las temperaturas de sinterización, de nuevo indicando la inestabilidad de la fase perovskita al igual que lo observado en los materiales de esta composición preparados por mezcla de óxidos.

Es decir, los materiales obtenidos por síntesis mecanoquímica no sólo presentan muy baja densificación sino que tampoco suponen una mejora clara con respecto a los sintetizados vía óxidos en cuanto a la obtención de la fase BiFeO_3 minimizando las fases secundarias.

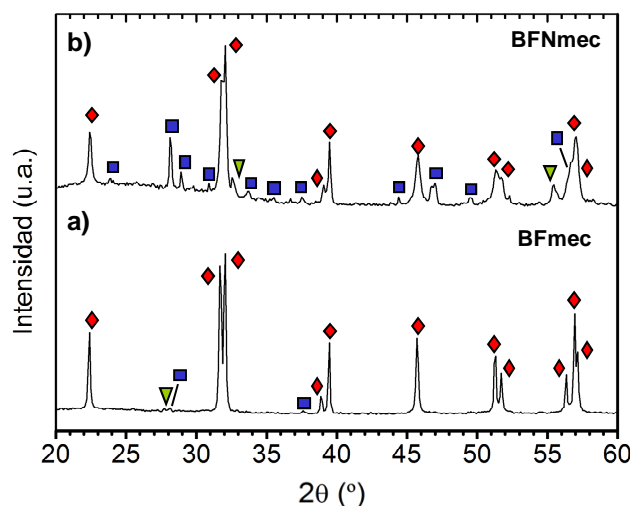


Figura 5.8. Difractograma de rayos X de muestras de BFmec (a) y BFNmec (b) sinterizadas a 800 °C durante 2 horas.

Para los materiales que mostraron un comportamiento más interesante, *BFox* y *BFTox*, se analizaron los parámetros de red con objeto de identificar posibles cambios relacionados con la incorporación de dopante o la formación de vacantes. En los materiales de *BFox* los parámetros de red aumentan respecto a los valores observados para el polvo calcinado, lo que está relacionado con la concentración de defectos intrínsecos, tales como vacantes aniónicas o catiónicas en la estructura del BiFeO_3 , así como pequeños cambios en la concentración de iones Fe^{2+} .

En los materiales de *BFTox* el volumen de la celda unidad se contrae respecto a los materiales sin dopar o, visto de otro modo, mantiene valores más similares a los observados en los polvos calcinados. Esto podría ser debido a distintos factores como la sustitución de iones Fe^{3+} (cuyo radio iónico en coordinación octaédrica y en configuración de alto espín es de 0.645 Å) por los iones Ti^{4+} de menor tamaño (radio iónico de 0.605 Å en coordinación octaédrica) y a cambios en la concentración de defectos. Teniendo en cuenta que el Ti^{4+} es un dopante aliovalente con respecto al Fe^{3+} , la sustitución implicaría uno o varios mecanismos para preservar la neutralidad de carga como pueden ser cambios en la concentración de vacantes de oxígeno, en la concentración de vacantes catiónicas o en la proporción de Fe^{2+} [6-9]. La difracción de rayos X no permite distinguir por sí sola los mecanismos dominantes, aunque sin duda confirma la presencia de iones Ti^{4+} en la estructura perovskita.

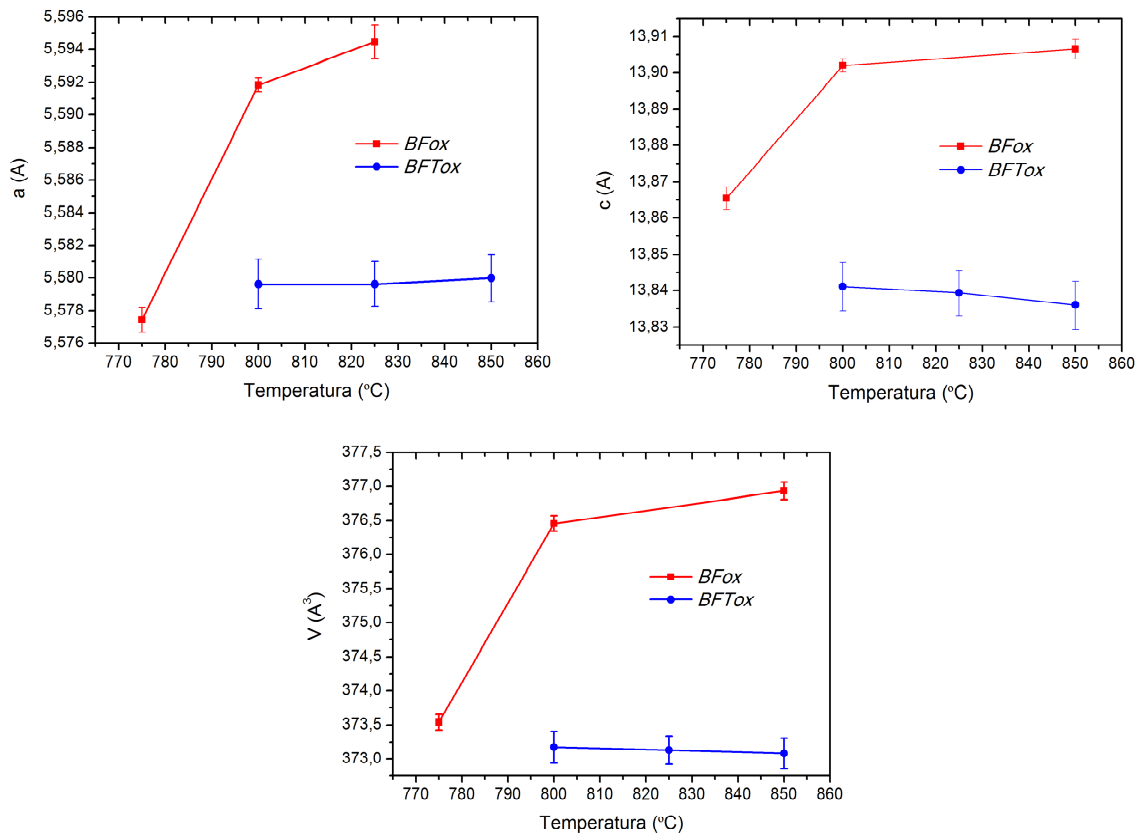


Figura 5.9 Evolución de los parámetros de red de la fase BiFeO_3 en función de la temperatura de sinterización en los materiales de *BFox*, *BFTox*.

5.4 Evolución de la microestructura.

Una vez analizada la evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura de sinterización, se procedió al estudio de la evolución microestructural mediante microscopía electrónica de barrido. La proporción de fases presentes en los materiales y la morfología y el tamaño de los granos se determinaron por análisis de imagen a partir de micrografías de la superficie pulida sin atacar o con ataque químico, tal y como se explicó en el **capítulo 2**.

La **figura 5.10** muestra micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de la superficie pulida de muestras de *BFox* sinterizadas a distintas temperaturas entre los 775 y 825 °C. En todos los casos, los análisis EDS realizados en la matriz indicaron una proporción $\text{Bi/Fe} \approx 1$, confirmando que se trata de la fase BiFeO_3 identificada

como mayoritaria mediante difracción de rayos X (**figura 5.7**). Para todas las temperaturas de sinterización las micrografías permiten observar la presencia de granos de las fases secundarias rica en hierro ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) y rica en bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) como granos de tonalidad más oscura y más clara respectivamente. Además, en consonancia con los difractogramas, la proporción de fases secundarias no varía de manera significativa. El tamaño de los granos de

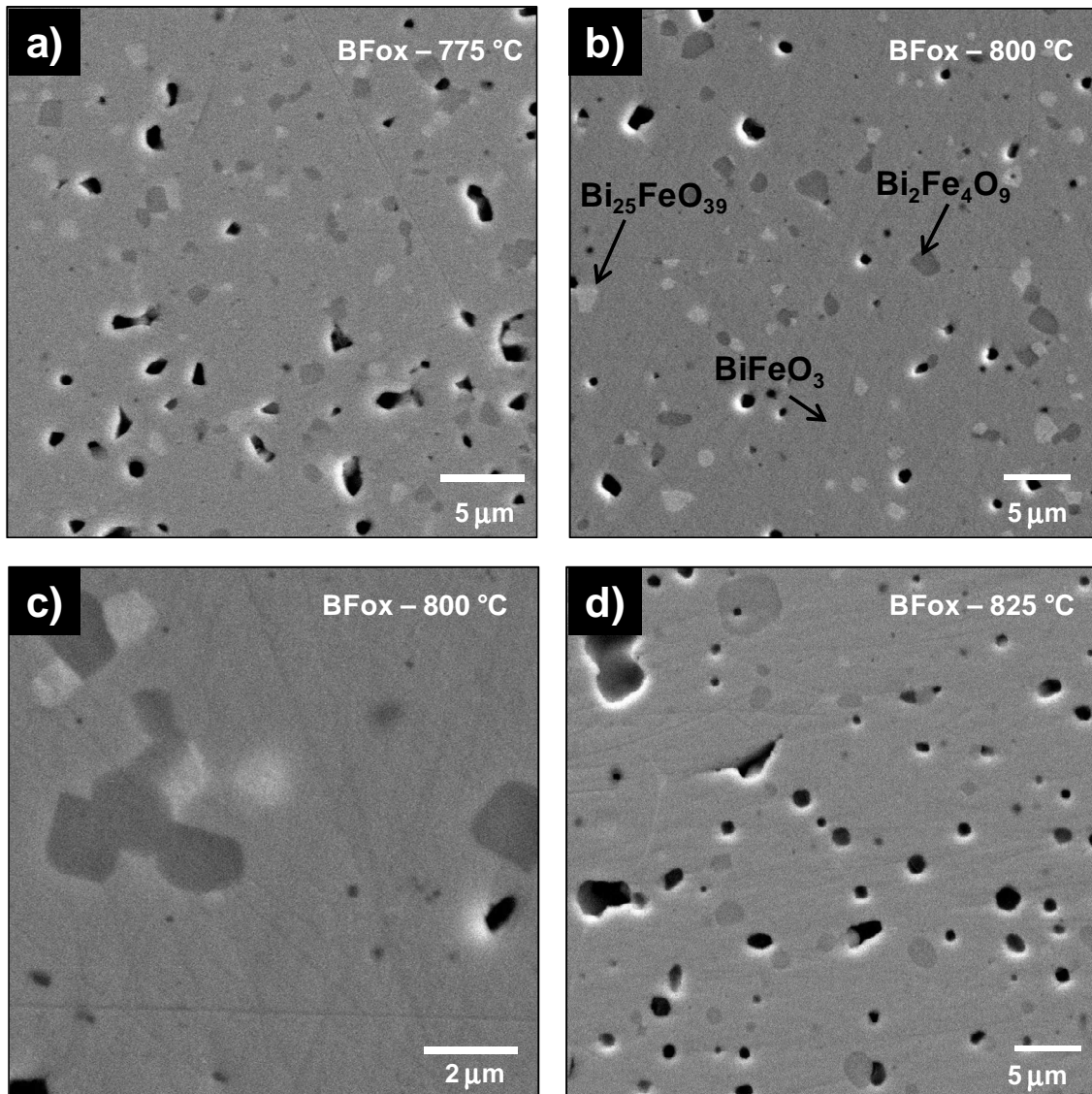


Figura 5.10. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida de muestras de BFox sinterizadas a 775 (a), 800 (b y c) ó 825°C (d).

mullita aumenta con la temperatura del tratamiento térmico desde un diámetro equivalente en el orden de 1 μm tras la sinterización a 775 °C hasta 6-7 μm en la sinterización a 850 °C. Su morfología es rectangular y facetada

para todas las temperaturas de sinterización. Los granos de la fase rica en bismuto cambian de tamaño y morfología con la temperatura de sinterización. A baja temperatura esta fase se observa como granos de forma irregular. A mayor temperatura, aunque se continúa observando algún grano de este tipo, su distribución es más difusa, estando probablemente segregada en los bordes de grano de la ferrita, ya que esta fase es líquida a la temperatura del tratamiento térmico.

El ataque químico con HCl diluido disuelve la fase rica en bismuto de tipo silenita y revela los bordes de grano de la fase BiFeO₃. La **figura 5.11** muestra micrografías de la superficie pulida y atacada de muestras de *BFox* sinterizadas a distintas temperaturas donde puede observarse la evolución del tamaño de los granos de perovskita con el aumento de la temperatura de sinterización. En las muestras sinterizadas a 775 °C (**figura 5.11.a**) la fase BiFeO₃ presenta un tamaño de grano homogéneo con un valor medio en el orden de 5 µm. Algunos de los granos presentan una cierta texturación, observada como rayas orientadas en una dirección, aunque no paralelas; resultado del ataque químico diferencial como consecuencia de la rugosidad de la muestra tras el proceso de pulido. El aumento de la temperatura de sinterización a 800 °C no supone un cambio apreciable en el tamaño de grano.

Sin embargo, cuando la temperatura de sinterización se eleva a 825 °C el tamaño de grano aumenta prácticamente un orden de magnitud, pasando de valores de unidades de micras a valores de decenas de micras. En las micrografías de la superficie pulida y atacada de muestras sinterizadas a esta temperatura (**figura 5.11.c y 5.11.d**) se observan granos de unas 30 µm formados por varios dominios cristalográficos también revelados por el ataque. En la sinterización a 850 °C, los granos de la fase BiFeO₃ presentan un tamaño aún mayor, alrededor de 50 µm, de nuevo formados por varios dominios cristalográficos. Es decir, la variación del tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización obedece a un comportamiento exponencial (**figura 5.12**), manteniéndose prácticamente constante hasta los 800 °C pero con un crecimiento muy acusado a partir de dicha temperatura.

Este exagerado crecimiento de grano en tratamientos térmicos a temperaturas desde 825 °C indica un cambio del mecanismo de sinterización principal de los materiales de BiFeO₃ a partir de estas temperaturas. Entre

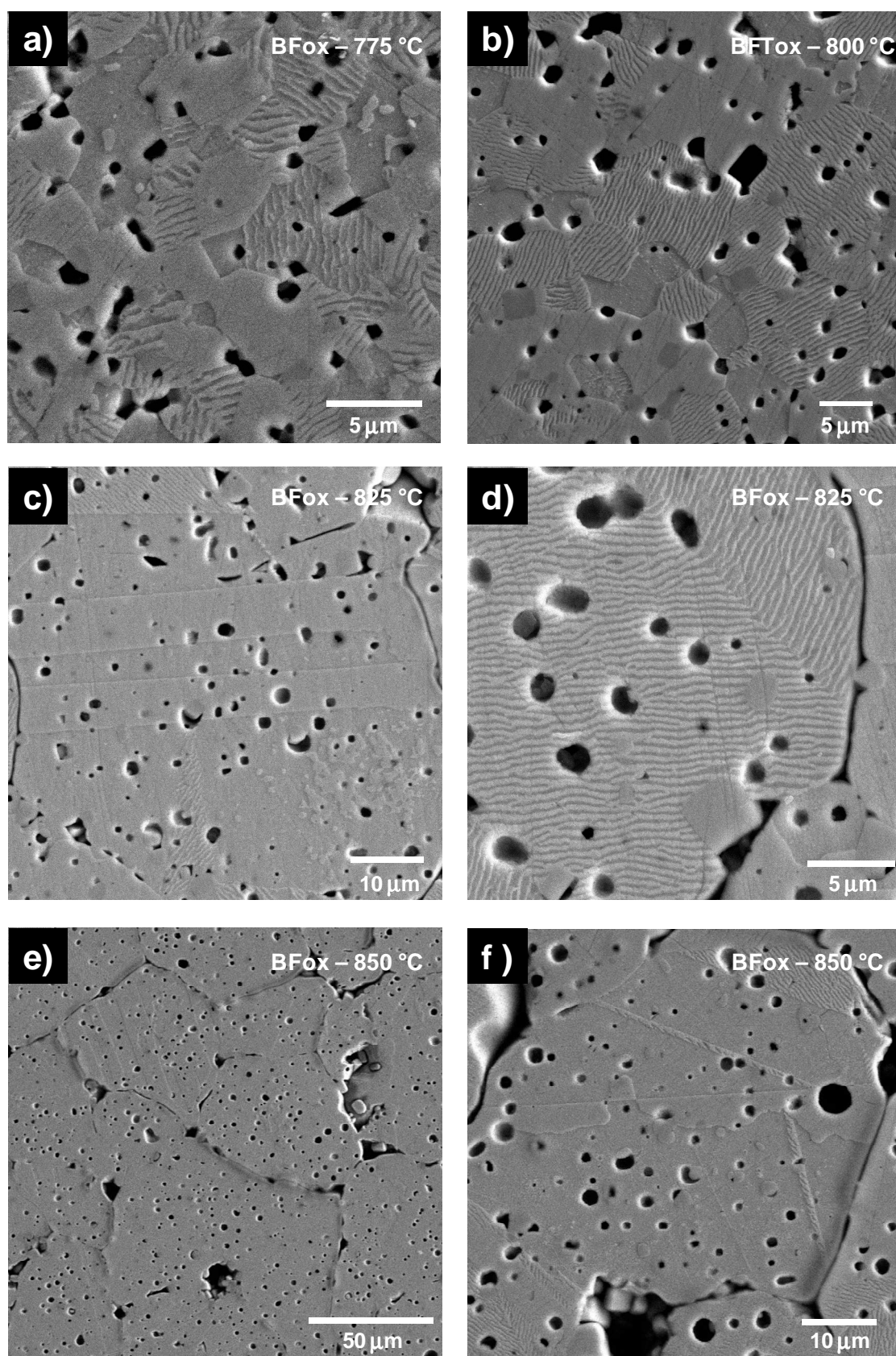


Figura 5.11. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente de muestras de BFox sinterizadas a 775 (a), 800 (b), 825 (c y d) ó 850 °C.

775 y 800 °C el lento crecimiento de los granos indica un mecanismo de densificación en estado sólido, de acuerdo con lo previsto en los ensayos de microscopía de calefacción y dilatometría. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa hasta los 825 °C, el aumento del tamaño de grano observado junto con la forma redondeada de los bordes de grano indica un mecanismo de sinterización en fase líquida. El cambio de mecanismo de sinterización a partir de los 825 °C puede deberse al aumento de la cantidad de fase líquida presente a estas temperaturas, al aumento de la solubilidad del sólido en la fase líquida por el cambio de la composición de esta última, o a ambos efectos.

El hecho de que los granos de la fase BiFeO_3 aumenten su tamaño de una manera mucho más significativa que los granos de la fase mullita (**figura 5.12**) indica que ésta última se ve mucho menos afectada por la presencia de fase líquida. Es decir, los procesos de disolución-cristalización necesarios para que se produzca la sinterización en fase líquida deben ser mucho menos efectivos en la fase tipo mullita que en la fase perovskita. Este resultado es consistente con la elevada estabilidad de los cristales de mullita según lo discutido en el **capítulo 3**.

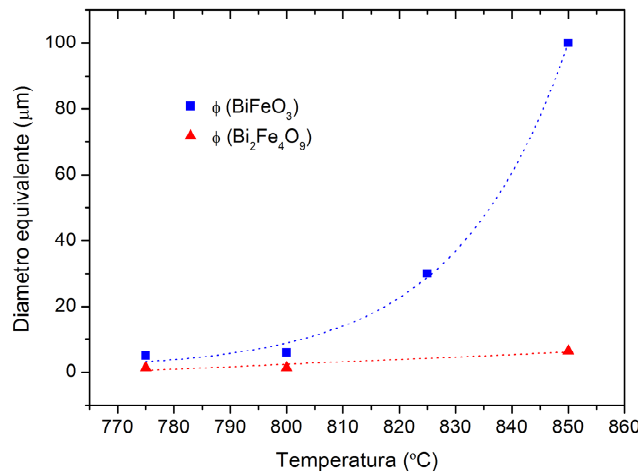


Figura 5.12 Evolución del tamaño de grano con la temperatura de sinterización en materiales de *BFox*. Las curvas punteadas representan las líneas de tendencia observadas.

Otro aspecto destacable en las micrografías de las muestras sinterizadas a mayores temperaturas es la presencia de un gran número de

poros de forma redondeada atrapados en el interior de los granos, consecuencia de una cinética de crecimiento tan rápida. La forma y la localización de este tipo de poros son indicativos de su alta estabilidad, sugiriendo que la densificación no evolucionará al aplicar tratamientos térmicos más prolongados ^[10].

La sinterización de materiales de esta misma composición con polvos obtenidos por el método de mecano-síntesis (*BFmec* y *BFmec+c*) es totalmente distinta, como predecían los ensayos de dialtometría (**figura 5.2**). Como puede apreciarse en las micrografías de la superficie de muestras de *BFmec* sinterizadas a 800 °C (**figura 5.13**), el material presenta algunas zonas densas, pero separadas del resto por grandes grietas. Como se comentó anteriormente, los problemas de densificación en estos materiales derivan de la elevada heterogeneidad de las partículas de BiFeO_3 obtenidas por mecano-síntesis. Las características de estas partículas, de tamaño variable entre decenas y centenas de nanómetros, nanocristalinas o amorfas, y dispuestas en forma de aglomerados de varias micras de tamaño (**tabla 5.2**), derivan en una contracción muy diferencial. Los tratamientos de sinterización a otras temperaturas, así como los realizados con polvos de mecano-síntesis previamente calcinados, daban lugar a resultados muy similares.

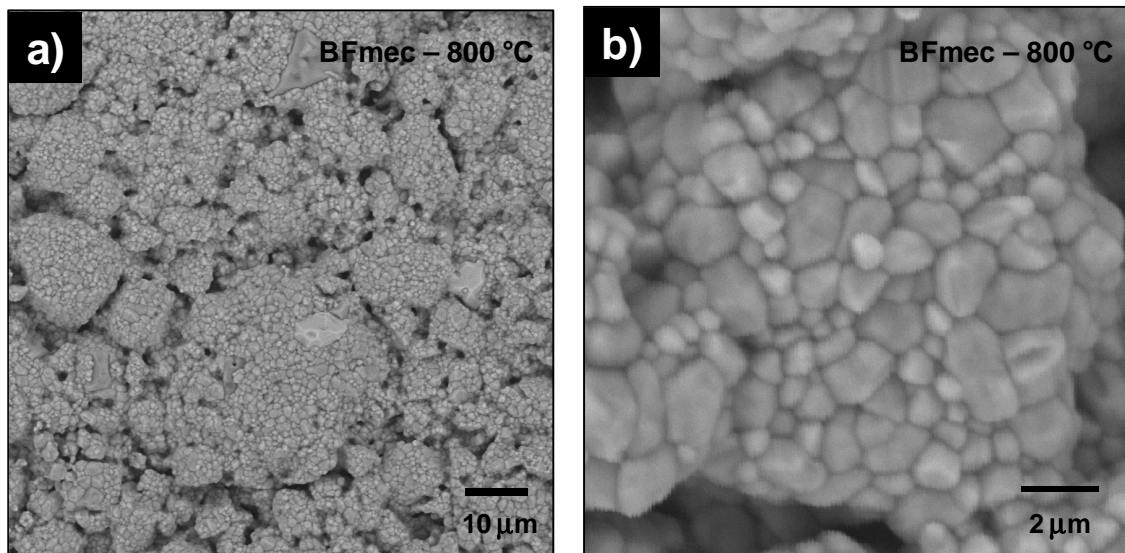


Figura 5.13. Micrografías de SEM de la superficie (sin pulir) de muestras de *BFNmec* sinterizadas a 800 °C durante 2 horas.

En vista de los problemas de densificación de estos materiales se ensayaron ciclos de sinterización en dos etapas partiendo del polvo obtenido por mecanosíntesis durante 36 horas con un tratamiento previo de cristalización a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas ($\text{BFmec}+\text{c}$). Estos ciclos dobles se basan en una primera parada a una temperatura a la que se genere fase líquida –que tiene por objeto activar el proceso de densificación a la vez que se aumenta la homogeneidad del material- y una segunda parada a menor temperatura y, generalmente, más prolongada -donde el sistema sigue evolucionando, pero mediante procesos en estado sólido; evitando así un crecimiento exagerado de los granos-.

Entre los distintos ensayos realizados, el que dio lugar a mejores resultados fue el consistente en una primera parada de 30 minutos a $825\text{ }^{\circ}\text{C}$ –temperatura a la que el sistema puede sinterizar por un proceso asistido por fase líquida- y una segunda parada de 3 horas a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ –donde la sinterización se produce fundamentalmente en estado sólido-. En la **figura 5.14** se representan las rampas y las paradas programadas para este ciclo térmico en dos etapas.

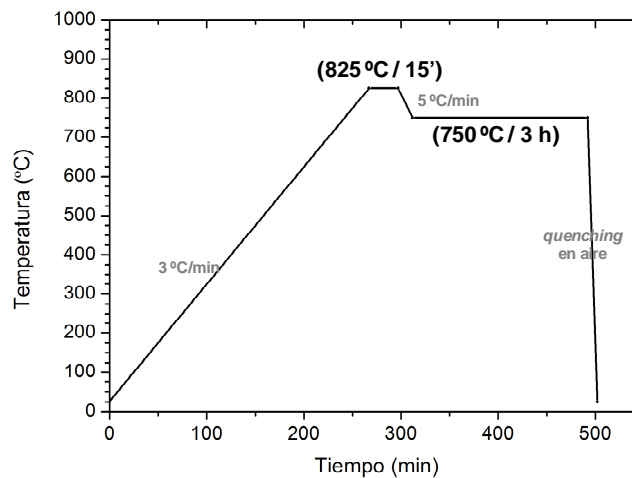


Figura 5.14 Ciclo térmico en dos etapas empleado para la sinterización de materiales de BFmec .

En la **figura 5.15** se presentan micrografías de la superficie pulida (con y sin ataque químico) de una muestra de $\text{BFmec}+\text{c}$ tratada en estas condiciones. Aunque, como se observa en las micrografías de la superficie pulida sin atacar (**figura 5.15.c y 5.15.d**), estos materiales no han alcanzado una densidad muy elevada tras el ciclo en dos etapas, la densificación mejora

sustancialmente respecto a la observada en los materiales sinterizados en ciclos simples (**figura 5.13**).

El tamaño de grano en estos materiales es del mismo orden que el observado en materiales obtenidos por mezcla de óxidos (*BFox*) y sinterización a 775 °C, lo que indica que la parada de 15 minutos a 825 °C es suficientemente larga para conseguir la activación de los mecanismos de densificación, pero no tanto como para que los procesos de crecimiento de grano se descontrolen. Por otra parte, la proporción de fases secundarias observada en las micrografías de la superficie pulida sin atacar (**figura 5.15.a y b**) es similar a la observada en materiales sinterizados de *BFox*.

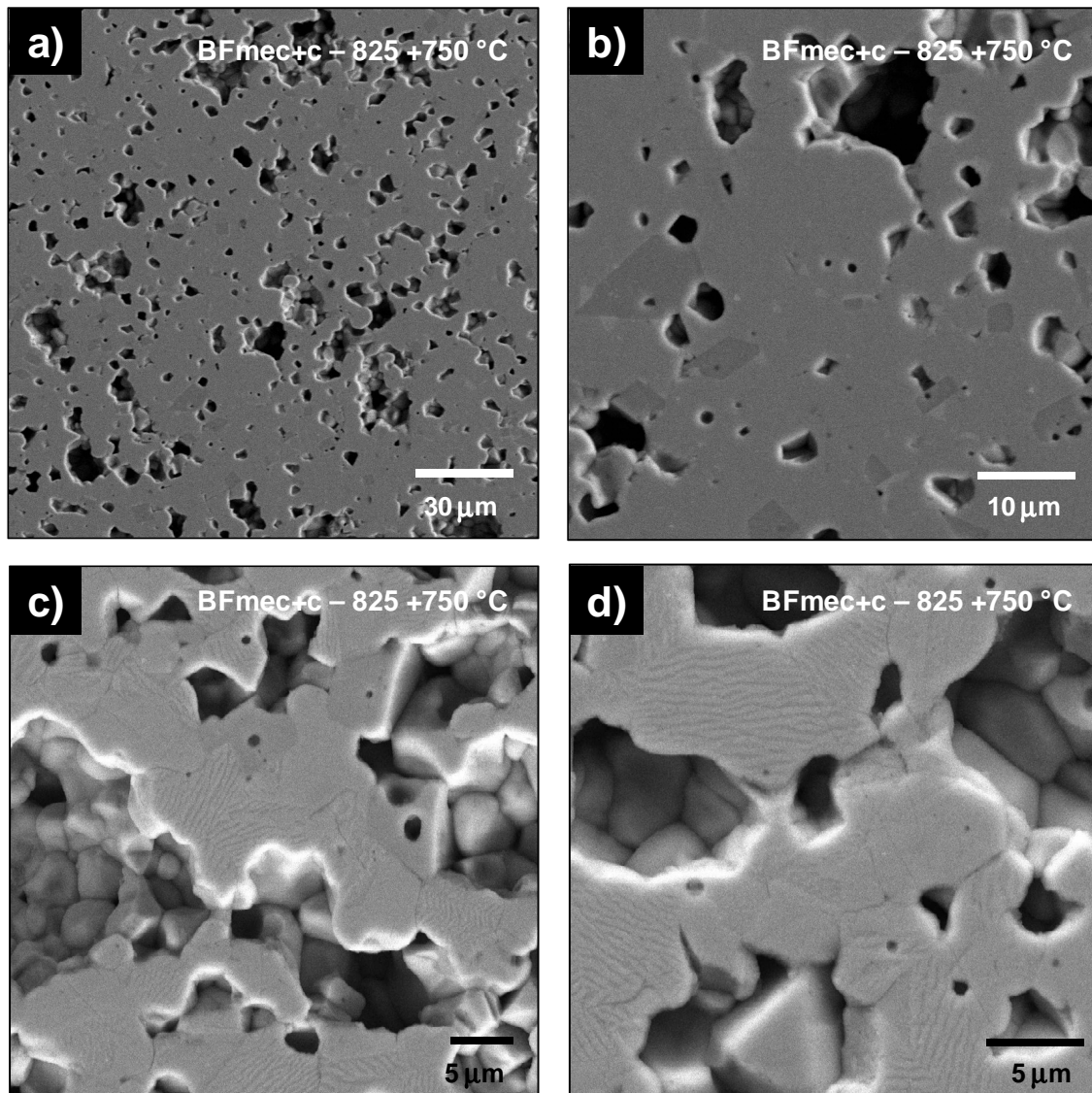


Figura 5.15 Micrografías FESEM de la superficie pulida (**a y b**) y pulida y atacada (**b y c**) una muestra de *BFmec+c* sinterizada con un de sinterización en dos etapas, una a 825 °C durante 15 minutos y otra a 750 °C durante 3 horas.

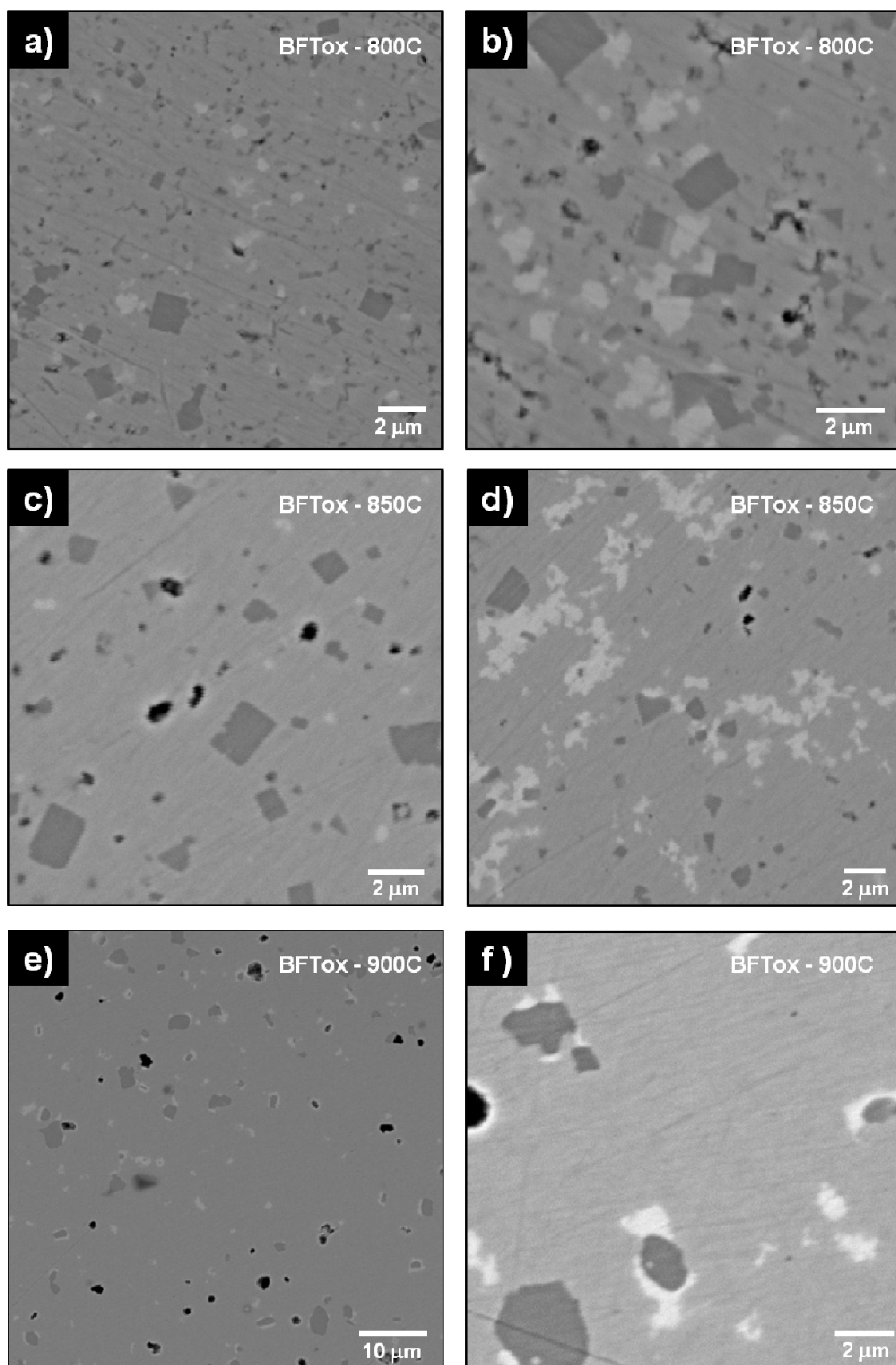


Figura 5.16 Micrográficas SEM de la superficie pulida de muestras de BFTox sinterizadas a 800, 850 y 900°C.

La **figura 5.16** muestra las micrografías de la superficie pulida de muestras de *BFTox* obtenidas por sinterización a distintas temperaturas entre 800 y 900 °C. Para todas las temperaturas de sinterización, las micrografías muestran las dos fases secundarias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y silenita observadas en las anteriores composiciones. Al analizar la distribución de fases secundarias en los materiales sinterizados a 800 °C se observó aproximadamente un 2 % en área de fase tipo silenita y un 8 % de fase tipo mullita, es decir mayor que en los materiales de composición sin dopar *BFox* obtenidos en estas condiciones. Los valores obtenidos son muy consistentes con los estimados a partir de los difractogramas de rayos X.

La **figura 5.17** muestra micrografías de la superficie pulida y atacada químicamente de muestras de *BFTox* sinterizadas a 825 y 900 °C durante dos horas. Los análisis EDS realizados en áreas grandes de muestra, indicaron un ratio Bi/Fe próximo a 1 confirmando que se trata de la fase perovskita, aunque la presencia de titanio no está clara. También se encuentra algún grano de la fase rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (marcado como n°1 en la **figura 5.17.a**). En los granos de fase tipo mullita, los análisis EDS no parecen detectar titanio. El tamaño de grano para la fase BiFeO_3 parece ser del orden de 0.5 μm según la micrografía observada en la **figura 5.17.a**, es decir, un orden de magnitud menor que en la composición sin dopar. En la bibliografía se han descrito microestructuras similares para cerámicas o láminas delgadas de BiFeO_3 dopadas con titanio [11-13]. Sin embargo, una mayor magnificación (**figura 5.17.b**) evidencia que los granos están compuestos por unidades todavía más pequeñas. El tamaño de estos granos nanométricos se calculó por análisis de imagen de las micrografías tomadas a mayores aumentos obteniendo un valor de 44 ± 7 nm, del mismo orden que el tamaño de partícula observado para los polvos de esta composición (**tabla 5.2**). Por otra parte el tamaño de los granos es muy próximo al valor del tamaño de cristal obtenido a partir de los difractogramas de rayos X usando la ecuación de Scherrer (40 nm), lo que indica que los granos nanométricos parecen ser monocristalinos.

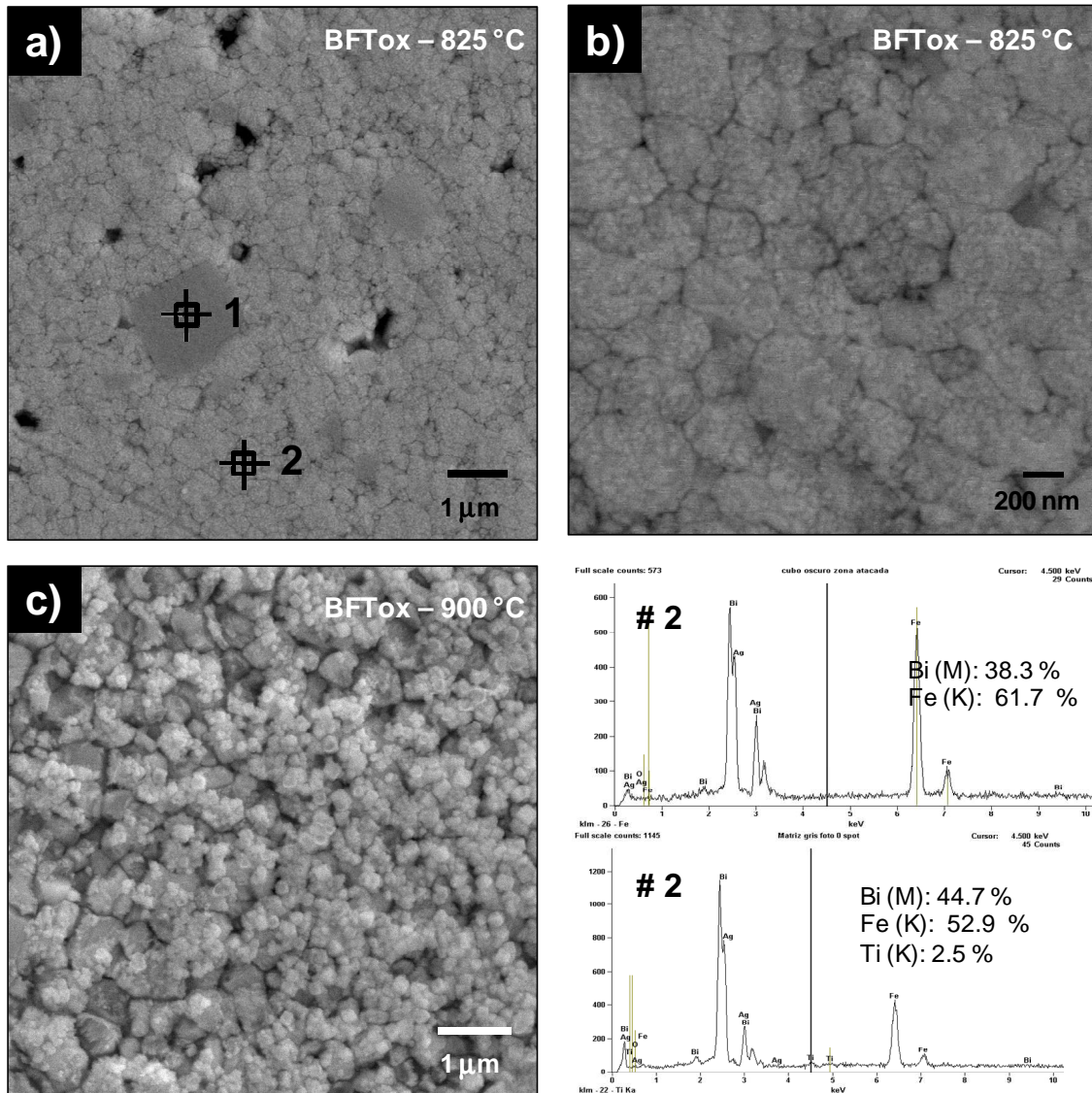


Figura 5.17 Micrografías FESEM de la superficie pulida y atacada químicamente de muestras de BFTox sinterizadas a distintas temperaturas.

Un aumento de la temperatura de la sinterización no da lugar a un aumento del tamaño de grano para esta composición. Por ejemplo, tras la sinterización a 900°C los materiales de BFTox presentan granos del orden de $0.5\ \mu\text{m}$ en los que de nuevo puede apreciarse una nanoestructura interna. La comparación de estas micrografías con las obtenidas para los materiales de composición sin dopar (**figura 5.11**) evidencia que el dopado con titanio inhibe de manera muy efectiva el crecimiento de los granos de la fase perovskita durante la sinterización. El control del tamaño de grano por adición de un tercer componente es muy común en sistemas cerámicos y puede ser debido a distintos efectos. Los dos mecanismos más comunes son el de anclaje de una

partícula en borde de grano (efecto *pinning*) o el de arrastre de un soluto (efecto *solute-drag*) [10]. Estos mecanismos ralentizan o frenan los mecanismos de difusión resultando en un crecimiento de grano más moderado que en ausencia de dopante. En el caso de los materiales de *BFTox*, no se han observado partículas segregadas en el borde de los granos, lo que apunta a que el mecanismo responsable del control de tamaño de grano es un efecto de *solute-drag*. Sin embargo, la microscopía electrónica de barrido no permite descartar la presencia de nanopartículas de segundas fases segregadas y menos aún teniendo en cuenta la estructura de escala nanométrica observada en estos materiales.

La **figura 5.18** muestra las micrografías de FESEM de la superficie pulida de muestras de composición *BFNox* sinterizadas a 825, 850 y 875 °C durante dos horas. Estas micrografías muestran la presencia de una gran cantidad de fases secundarias de acuerdo con lo esperado en vista de los difractogramas de rayos X. Los análisis semicuantitativos de EDS identificaron las zonas de tonalidad más clara con una composición rica en bismuto conteniendo pequeñas cantidades de hierro y niobio, probablemente correspondiente a la fase $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3.3}$ identificada mediante DRX. Los análisis de EDS en los granos de tonalidad más oscura indicaron una composición rica en hierro que se corresponde con la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ observada en todas las anteriores composiciones. Para la muestra sinterizada a 825°C la proporción de fases calculada mediante análisis de imagen es 58% de fase ferrita, 29% de fase mullita y 13% de fase rica en Bismuto. Este material queda muy lejos de poderse asimilar a una ferrita dopada, es sin duda un material multifásico.

En vista de estos resultados, en los trabajos que se encuentran en la bibliografía sobre BiFeO_3 modificado con niobio cuya caracterización es insuficiente para la detección de las fases secundarias [14-17], debe cuestionarse si los cambios descritos son consecuencia del dopado con niobio o si bien son debidos a la presencia de fases secundarias.

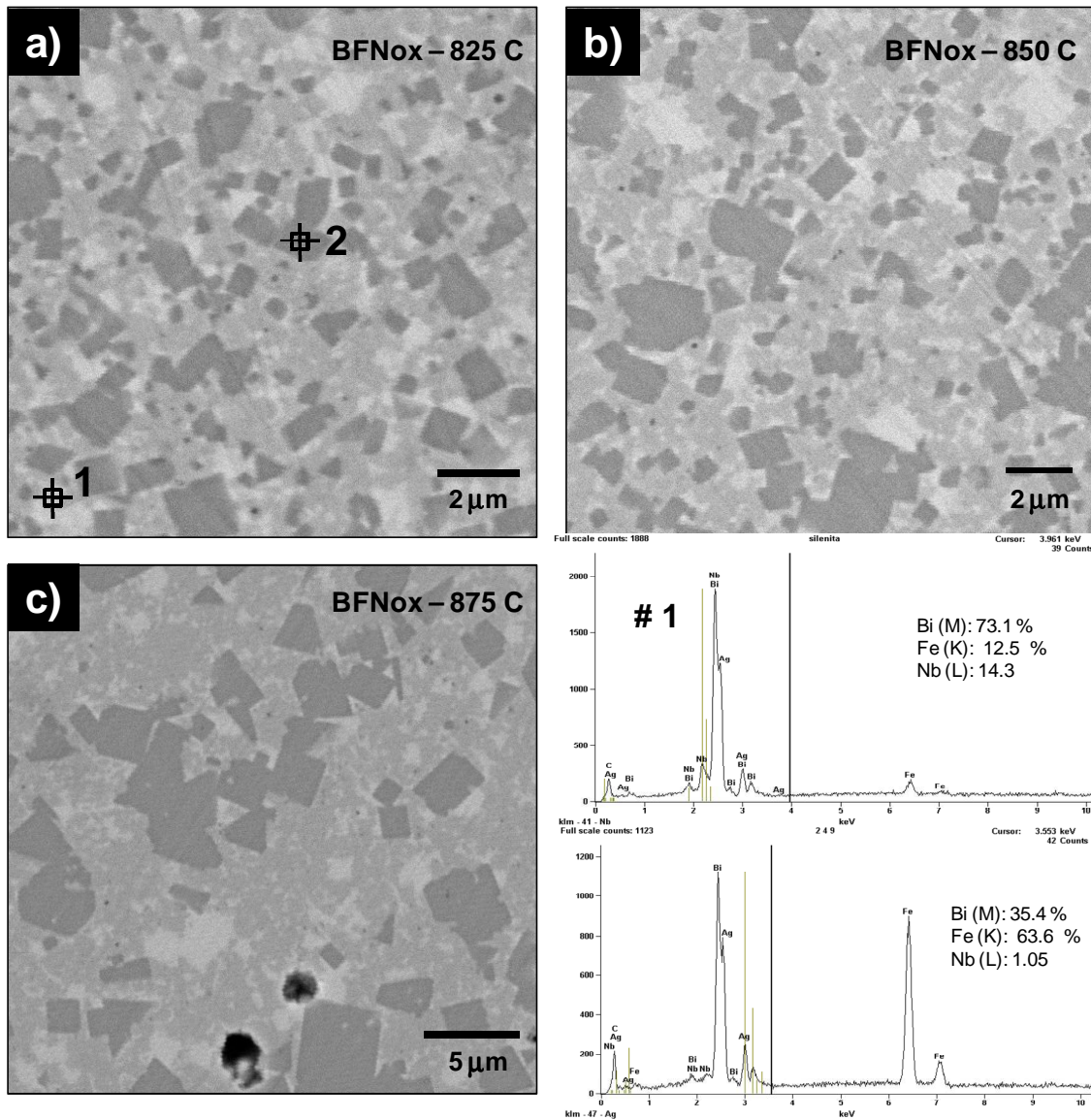


Figura 5.18 Micrografías SEM de la superficie pulida de muestras de BFNox sinterizadas a 825, 850 y 875 °C.

Por otra parte, la superficie de los materiales de *BFN*ox presenta un bajo nivel de porosidad para todas las temperaturas de sinterización que aparentemente no se corresponde con la baja densidad de estas muestras en comparación con las de las composiciones *BFO*ox y *BFT*ox. Los menores valores de densidad para esta composición se explican por su alto contenido en fases secundarias, con menor densidad que la fase BiFeO_3 . Recalculando la densidad teórica en función de la proporción de fases detectada para cada material en concreto, se puede evaluar el porcentaje de densidad teórica en los materiales de *BFN*ox. En la **tabla 5.10** se recogen los valores de densidad de Arquímedes obtenidos en la sinterización a distintas temperaturas, el valor de

densidad teórica estimado para cada material –calculado a partir de la proporción de fases detectada mediante DRX y la densidad teórica de cada una de estas fases (ICDD n°: 82-1254, 25-0090, 46-0416 y 39-0061)- y el valor aproximado de porcentaje de densidad teórica para cada material. Estos resultados ponen de manifiesto que los materiales de *BFNox* no tienen dificultad para densificar, aunque debido a su naturaleza multifásica los valores absolutos de densidad son menores que para los materiales en los que se consigue una fase BiFeO_3 prácticamente pura tras la sinterización.

Composición	T ^a (°C)	$\rho_{\text{Arquímedes}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	% $\rho_{\text{teórica}}$
BFNox	775	7.71	7.8	99%
	800	7.72	8.0	96%
	850	7.61	8.0	95%
	900	7.53	7.8	96%

Tabla 5.10 Densidad teórica esperada para materiales de *BFNox* sinterizados a distintas temperaturas en función de la proporción de fases, valores de densidad en g/cm³ obtenidos por el método de Arquímedes para estos materiales y valores de densidad expresados en porcentaje de la densidad teórica calculada para cada material.

En la **figura 5.19** se presentan las micrografías de las muestras *BFNox* atacadas químicamente para eliminar las zonas ricas en bismuto. En ellas se observa que los granos gris claro de ferrita presentan una estructura parecida a las de los materiales dopados con titanio, aunque con granos algo más grandes en el rango submicrónico. Sin embargo, en este caso, debido a la elevada cantidad de otras fases y las diferentes reacciones que tienen lugar durante la sinterización, no se puede establecer una relación directa entre el catión dopante y el efecto de control de tamaño de grano. Es posible que en este caso el menor tamaño de grano respecto a la composición sin dopar sea un efecto más relacionado con la propia descomposición de la ferrita en el seno de una fase líquida.

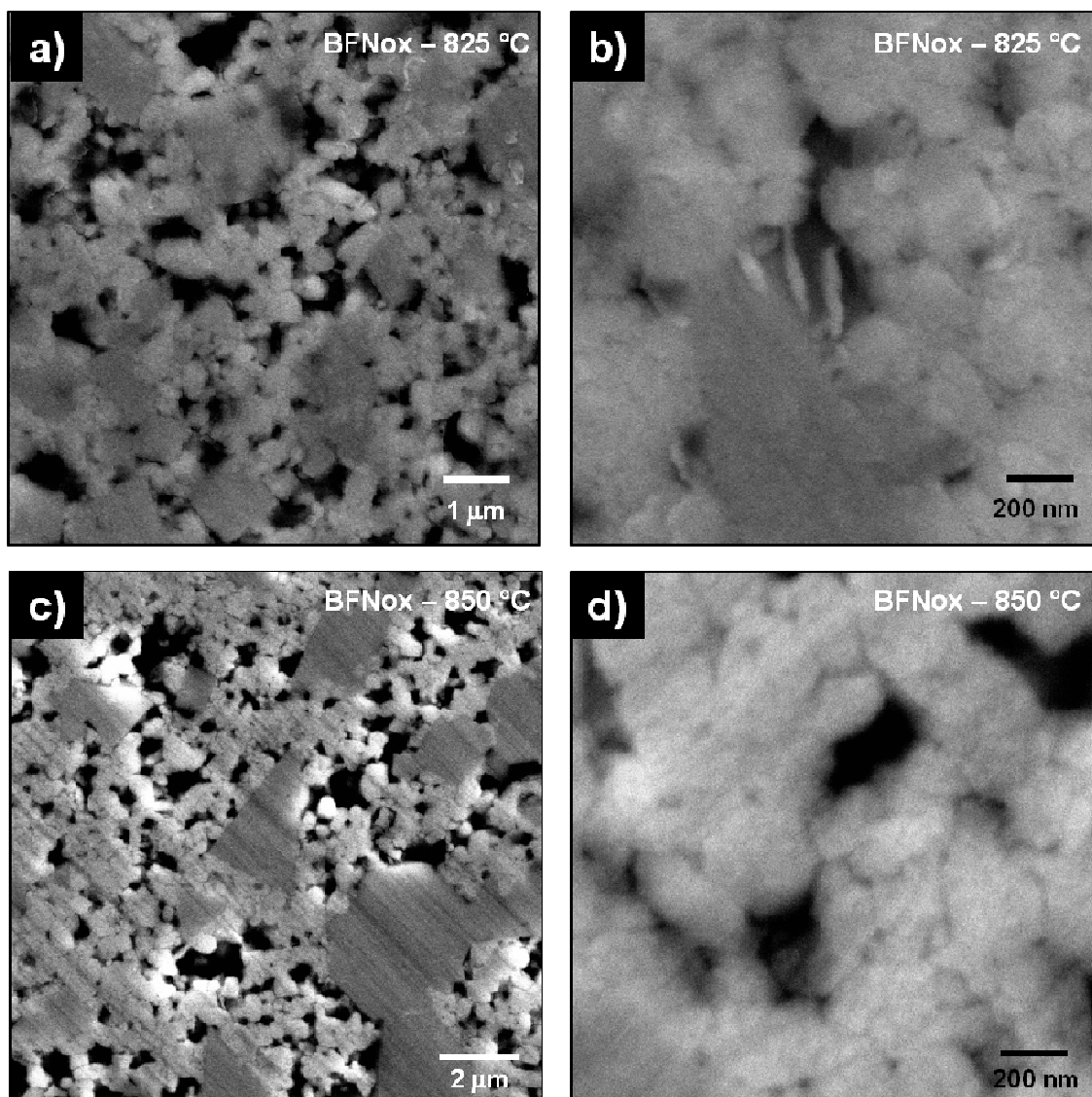


Figura 5.19 Micrografías FESEM de la superficie pulida y atacada químicamente con HCl al 10% durante 30 s. de muestras de *BFNox* sinterizadas 825 y 850 °C.

Durante los intentos de sinterización de los materiales de *BFNmec*, además de los problemas de densificación observados durante la sinterización de los materiales de *BFmec* y comunes para todos los materiales preparados mediante mecano-síntesis, se suman los problemas descomposición de la fase BiFeO_3 discutidos en el anterior apartado. En los materiales sinterizados a 750°C durante 15 minutos mediante *fast-firing* (introducción de la muestra con el horno en caliente) la fase BiFeO_3 se mantiene, fundamentalmente porque a esa temperatura aún no aparece fase líquida de forma significativa en todo el material. Sin embargo, el material sigue sin densificar adecuadamente. Sólo han densificado algunas zonas aisladas del material que aparecen como islas separadas del resto por grandes grietas (**figura 5.20.a**). No obstante, estas zonas densas aisladas presentan una elevada

compactación, según se observa en las micrografías tomadas en estas zonas de la superficie pulida (**figura 5.20.b**). El ataque químico con HCl diluido revela en estas zonas un tamaño de grano de la ferrita de unos 100-200 nm (**figura 5.20.c**), similar a las muestras *BFNox*. En la **figura 5.20.d** puede observarse, además los granos característicos de la matriz consistentes en BiFeO_3 -aparentemente conteniendo niobio en su estructura-, otro tipo de partículas cuya apariencia parece ser resultado de haber constituido una fase líquida a alta temperatura. Estas partículas podrían corresponderse con la fase rica en bismuto de tipo silenita, pues el hecho de no ser detectada mediante DRX no implica que no esté presente en los materiales.

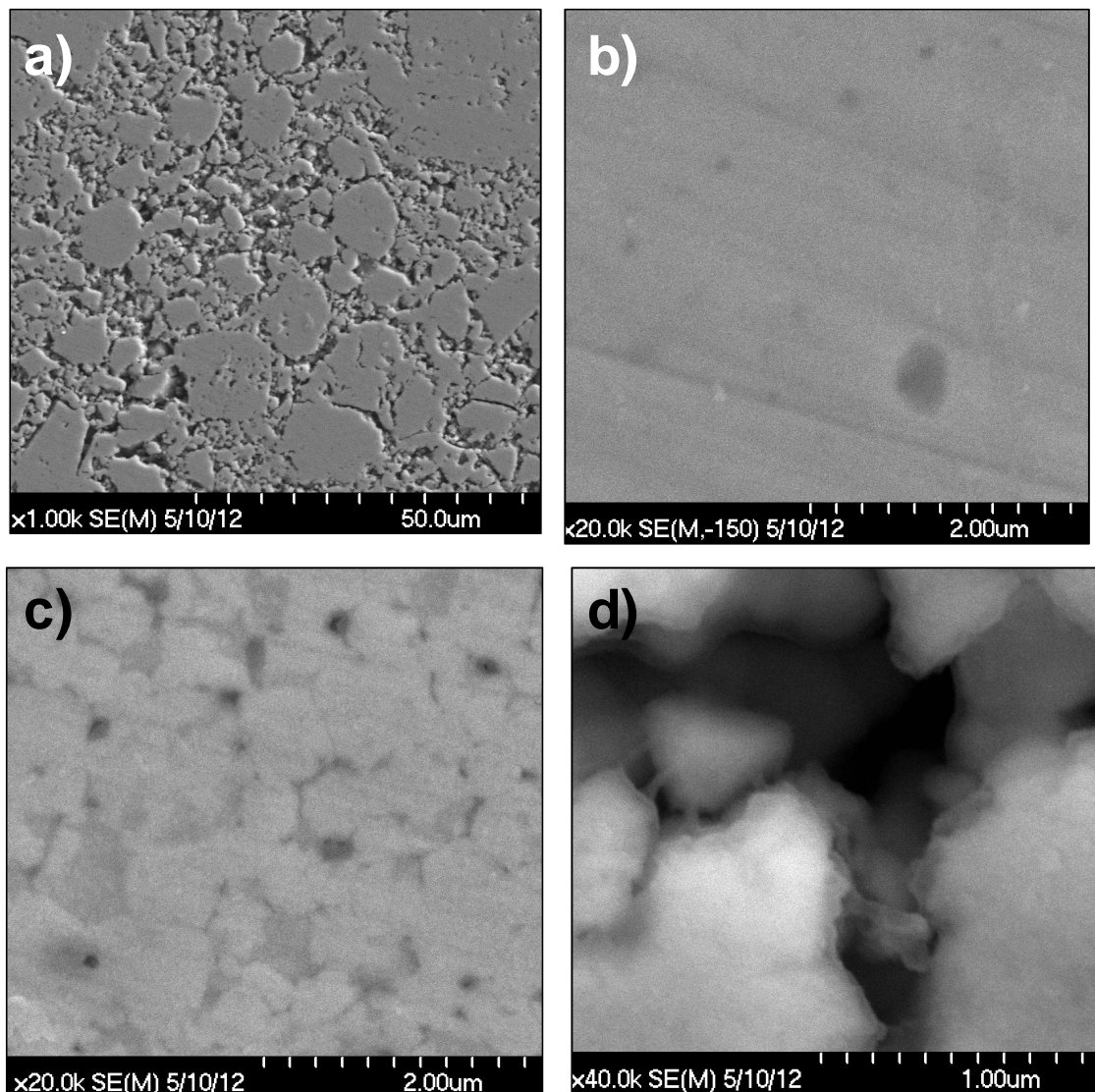


Figura 5.20 Micrografías FESEM de la superficie pulida (a y b) y de la superficie pulida y atacada químicamente (c y d) de una muestra de BFNmec sinterizada por el método de fast-firing a 750 °C durante 15 minutos.

Por otra parte, utilizando la estrategia de los ciclos de sinterización en dos etapas se consiguió mejorar el comportamiento de la densificación pero sin llegar a obtener resultados óptimos. Las muestras sinterizadas en estas condiciones presentan una apariencia más o menos densa, pero en ellas puede observarse la presencia de una elevada proporción de fases secundarias.

La **figura 5.22** muestra las micrografías de la superficie pulida de una muestra de BFW_{0x} sinterizada a 800°C , condiciones que, según los difractogramas de rayos X (**figura 5.7.m**) permitían conservar una cierta cantidad ($\sim 30\%$) de la fase BiFeO_3 para esta composición. En las micrografías de la superficie pulida sin atacar (**figura 5.22.a y 5.22.b**) la fase BiFeO_3 se detecta como una fase minoritaria acompañada de granos más facetados y de tonalidad más oscura -correspondientes a la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ según los análisis EDS- en una matriz de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ de tonalidad más clara por el mayor peso atómico de sus componentes. El ataque ácido disuelve la fase rica en bismuto por lo que las micrografías de la superficie atacada químicamente (**figura 5.22.c y 5.22.d**) parecen haber sido tomadas en partículas sueltas de las fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y BiFeO_3 . Ninguna de estas dos fases parecía contener iones wolframio según los análisis de EDS, lo que apunta a que todo el W^{6+} añadido se encuentra formando parte de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$. El secuestro del bismuto de la composición por parte de esta fase deriva también en una elevada proporción de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

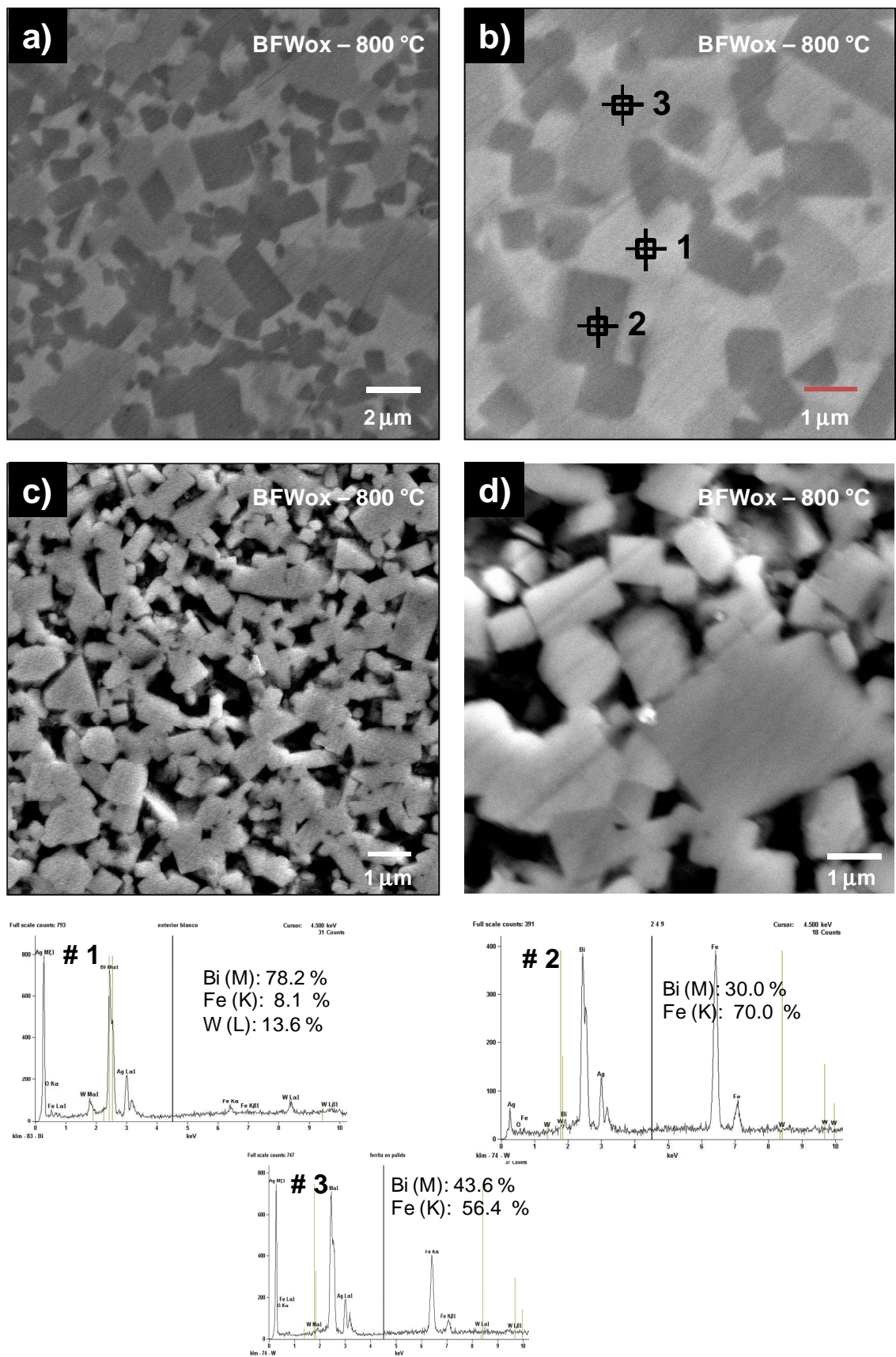


Figura 5.21. Micrografías FESEM de la superficie pulida de muestras de BFWox sinterizadas a 800 °C.

5.5 Conclusiones

El estudio de la sinterización y el desarrollo microestructural de los distintos materiales basados en BiFeO_3 ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

El proceso de sinterización de los materiales basados en BiFeO_3 se produce en una ventana de temperaturas muy estrecha. En general las temperaturas de máxima densificación varían entre los 775 y 850 °C. Los materiales de la composición dopada con Ti^{4+} son los únicos que pueden sinterizar hasta temperaturas de 900 °C sin que se produzca la descomposición masiva del material

Es posible obtener materiales de BiFeO_3 sin dopar y dopado con Ti^{4+} de elevada densidad, microestructura controlada y cantidades relativamente pequeñas de fases secundarias.

Las cerámicas de BiFeO_3 sin dopar presentan un cambio en el mecanismo de sinterización y, consiguientemente, en su desarrollo microestructural a temperaturas superiores a los 800 °C. Esto es debido a la presencia de fase líquida generalizada en el material.

Sin embargo, en los materiales dopados con Ti^{4+} se inhibe este fenómeno y es posible obtener materiales densos con una microestructura estable hasta los 900 °C. El origen de este efecto parece estar en un mecanismo de “*solute drag*” que bloquea el crecimiento de los granos de la ferrita y estabilizándolos en tamaños del orden de 40-50 nm. En los materiales modificados con TiO_2 , la contracción de la celda unidad de la perovskita respecto a la composición sin dopar apunta a la presencia de titanio en la estructura del BiFeO_3 .

En los materiales de composiciones modificadas con Nb^{5+} o W^{6+} las reacciones intermedias condicionan la evolución del material.

En presencia de Nb^{5+} , la fase de Bi-Fe-Nb-O de estructura tipo pirocloro formada durante la síntesis descompone durante la sinterización dando lugar a cantidades muy abundantes de fases ricas en bismuto con un contenido significativo de niobio y de la fase rica en hierro de estructura tipo mullita. Estas fases basadas en bismuto, líquidas a la temperatura de sinterización,

provocan la descomposición del material. En presencia de W^{6+} , la fase de Bi-W formada a baja temperatura secuestra el bismuto de la composición dando lugar a un proceso análogo al observado en la composición modificada con Nb^{5+} . Sin embargo, en este caso la fase de Bi-W permanece como mayoritaria en el sistema dando lugar a la completa descomposición de la ferrita muy rápidamente. Por tanto, para las cerámicas de composiciones modificadas con Nb_2O_5 o WO_3 no puede hablarse de “ $BiFeO_3$ dopado” sino de materiales multifásicos en los que la ferrita puede no ser la fase mayoritaria e incluso llegar a descomponer por completo.

Los materiales sintetizados por activación mecanoquímica no suponen un cambio sustantivo respecto a los resultados obtenidos para los materiales sintetizados por vía mezcla de óxidos. Sólo mediante un tratamiento de sinterización rápida con tiempos de 15 minutos es posible mantener la fase $BiFeO_3$ prácticamente pura en el caso de la composición con niobio. No obstante en estas condiciones el material no densifica adecuadamente.

5.6 Referencias bibliográficas:

1. WANG, Y.P. et al., Room-temperature saturated ferroelectric polarization in $BiFeO_3$ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(10): p. 1731-1733.
2. YUAN, G.L. et al., Preparation and multi-properties of insulated single-phase $BiFeO_3$ ceramics. *Solid State Communications*, 2006. **138**: p. 76-81.
3. PRADHAN, A.K. et al., Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic $BiFeO_3$. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(9): p. 1-4.
4. MAZUMDER, R. et al., Spark plasma sintering of $BiFeO_3$. *Materials Research Bulletin*, 2009. **44**(3): p. 555-559.
5. BARTRAM, S.F., *Handbook of X-rays*, ed. McGraw-Hill 1967, New York.
6. KUMAR, M.; YADAV, K.L., Magnetic field induced phase transition in multiferroic $BiFe_{1-x}Ti_xO_3$ ceramics prepared by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(11).
7. LIU, H.; LIU, Z.; YAO, K., Improved electric properties in $BiFeO_3$ films by the doping of Ti. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007. **41**(2): p. 123-128.
8. QI, X. et al., Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped $BiFeO_3$. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(6): p. 1-3.
9. TROYANCHUK, I.O. et al., Weak ferromagnetism in $BiFeO_3$ doped with titanium. *Physica B: Condensed Matter*, 2009. **404**(21): p. 4185-4189.
10. RAHAMAN, N., *Ceramic Processing* 2007: CRC/Taylor & Francis.

11. HONGRI, L. et al., Effects of substitution of Ti for Fe in BiFeO₃ films prepared by sol-gel process. *Physica B: Condensed Matter*, 2007. **400**(1-2): p. 252-256.
12. KIM, S.J. et al., Multiferroic properties of Ti-doped BiFeO₃ ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 2010. **56**(12): p. 439-442.
13. WANG, Y.; NAN, C.W., Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(5).
14. JUN, Y.K. et al., Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2005. **135**(1-2): p. 133-137.
15. JUN, Y.K.; HONG, S.H., Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications*, 2007. **144**(7-8): p. 329-333.
16. SIMÕES, A.Z. et al., Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO₃ thin films grown on Pt electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **479**(1-2): p. 274-279.
17. SINGH, H.; YADAV, K.L., Effect of Nb substitution on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic BiFe_{1-x}Nb_xO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **132**(1): p. 17-21.

CAPÍTULO 6:

Materiales de BiFeO₃ dopado con Ti⁴⁺: nanoestructura y propiedades

6.1 Introducción

Como se ha mostrado en los capítulos anteriores, es posible obtener una material de BiFeO₃ con un contenido muy limitado de fases secundarias bajo ciertas condiciones. Mediante el dopado con Ti⁴⁺ y con un procesamiento a partir de óxidos se obtienen materiales densos en los que, según los análisis mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, los cationes Ti⁴⁺ parecen estar incorporados en la red de la estructura perovskita.

Además también se ha comprobado que la adición de titanio resulta en una microestructura totalmente diferente que la observada en los materiales de BiFeO_3 sin dopar obtenidos en condiciones análogas. Así, en presencia de este dopante la microestructura está formada por granos de $\sim 0.5 \mu\text{m}$ que presentan una nanoestructura interna formada por unidades de $44 \pm 7 \text{ nm}$, valor obtenido mediante análisis de imagen a partir de las micrografías de FESEM. Este tipo de nanoestructura se encuentra descrito en algunos de los trabajos BiFeO_3 dopado con titanio publicados en la bibliografía [1-3], sin embargo no se ha estudiado ni explicado su origen. Es evidente que el efecto que pueden tener estas nanoestructuras en las propiedades del material puede ser muy importantes. Los análisis EDS en FESEM apuntan a una elevada homogeneidad composicional en estos materiales, no obstante, dadas las dimensiones de la nanoestructura, la resolución espacial que proporciona la microscopia de barrido no es suficiente para la detección de posibles heterogeneidades a escala nanométrica. En el presente capítulo se describe la caracterización completa del material dopado con Ti^{4+} , tanto desde el punto de vista de su microestructura a escala nanométrica como su relación con las propiedades finales observadas en dichos materiales.

6.2 Análisis de la nanoestructura

En un primer paso, se procedió a comprobar si la microestructura observada en el capítulo anterior para los materiales de BiFeO_3 dopados con titanio es estable. Para ello se prepararon muestras de *BFTox* sinterizadas en condiciones similares (825°C de temperatura máxima con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$), pero bajo tratamientos con tiempos de permanencia en la temperatura máxima muy prolongados. En la **figura 6.1.a** se presentan los difractogramas de rayos X de una muestra sinterizada en estas condiciones para un tiempo de 48 horas, donde puede observarse que la cantidad de fases secundarias es prácticamente igual que en las muestras sinterizadas durante 2 horas (**figura 5.17**). En primer lugar, esto indica que la fase BiFeO_3 dopada con Ti^{4+} no descompone con tratamientos térmicos más prolongados. Además, en estas muestras la microestructura también se mantiene estable al aplicar tratamientos térmicos más largos pues tanto el tamaño de cristal calculado a partir de los

difractogramas (49 ± 10) como el aspecto de los granos observados en la micrografías de FESEM (**figura 6.1.b**) se mantienen prácticamente invariables respecto a la muestra sinterizada durante 2 horas.

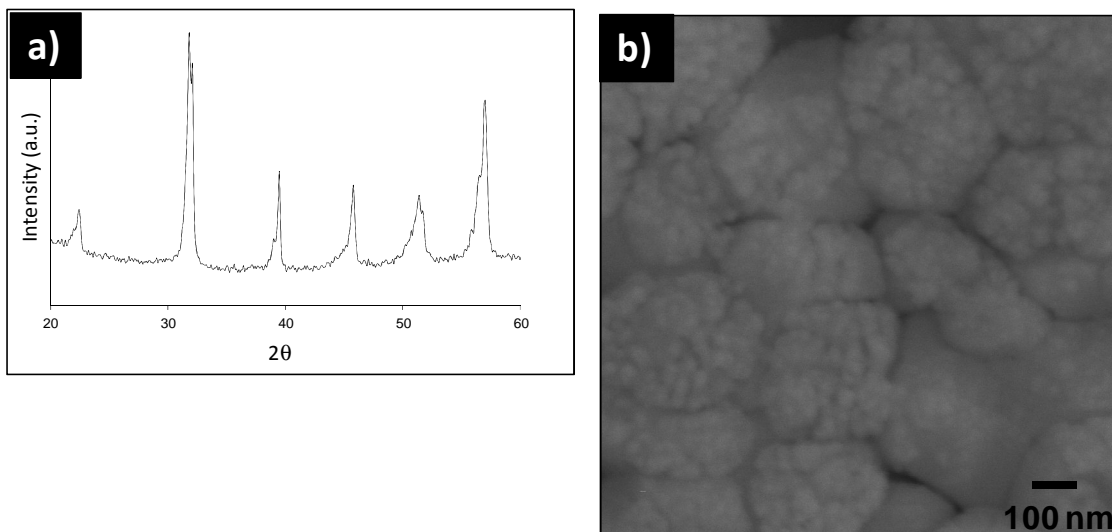


Figura 6.1 Difractogramas de Rayos X y micrografías de FESEM de la superficie pulida y atacada químicamente de muestras de BFTox sinterizadas a 825 durante 48 horas.

El aumento de la temperatura de sinterización no provoca el crecimiento de los granos de BiFeO₃ en muestras de la composición dopada con titanio, observándose la misma microestructura hasta temperaturas de sinterización de 900°C. Sin embargo, el material sin dopar a esta temperatura ya ha iniciado un proceso de descomposición. Para comprobar si el material dopado a esta temperatura también se mantiene estable se analizaron muestras sinterizadas a 900 °C durante 8 horas. Como se observa en las micrografías de la superficie pulida y atacada de muestras en estas condiciones de sinterización (**figura 6.2**), la microestructura de los materiales de *BFTox* sigue consistiendo en granos de ~ 0.5 μm formados por una nanoestructura interna con granos de aproximadamente 50 nm.

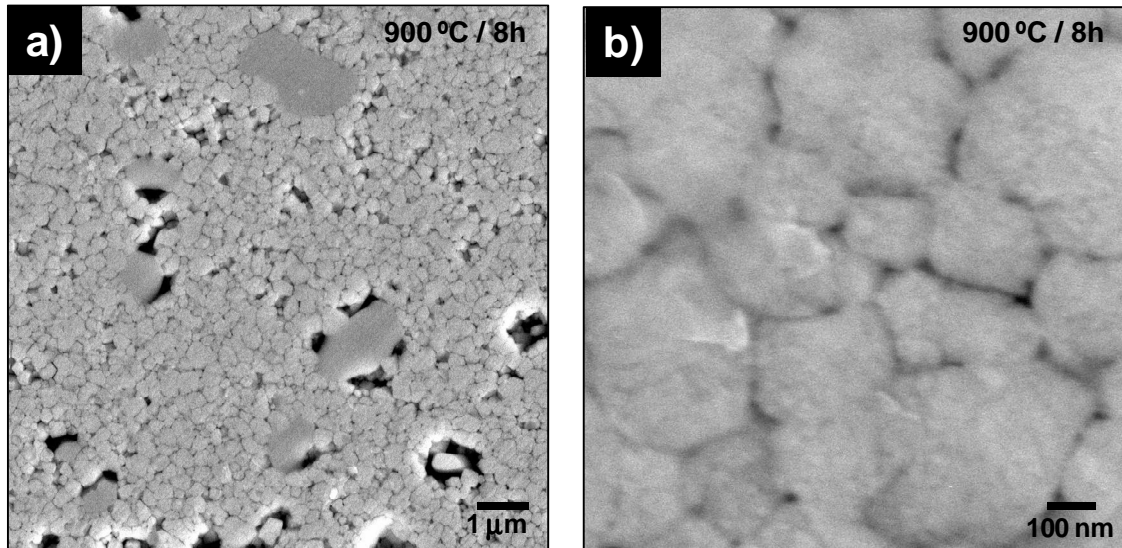


Figura 6.2 Micrografías FESEM de la superficie pulida y atacada químicamente de una muestra de BFTox sinterizada a 900 °C durante 8 horas.

La fuerte inhibición del crecimiento de los granos de ferrita en los materiales de *BFTox*, totalmente opuesta al crecimiento exagerado de los granos de esta fase observado en los materiales sin dopar (**figura 5.12**), debe necesariamente estar relacionada con la presencia de Ti^{4+} . Como se mencionó anteriormente, en materiales cerámicos existen dos mecanismos principales para el control del crecimiento cristalino por adición de un tercer componente: el efecto *pinning* y el efecto *solute-drag* [4]. Para determinar cuál de estos dos mecanismos es el principal responsable de la inhibición del crecimiento de grano se procedió al análisis detallado de la nanoestructura mediante HRTEM de muestras obtenidas por sinterización a 825 °C durante 2 horas.

En las **figuras 6.3.a** y **6.3.b** se muestran dos micrografías HRTEM representativas de la nanoestructura de los materiales de *BFTox* tomadas en zonas diferentes de la muestra. En estas micrografías pueden observarse los granos de tamaño nanométrico observados mediante FESEM a elevada magnificación (**figura 5.17.b**).

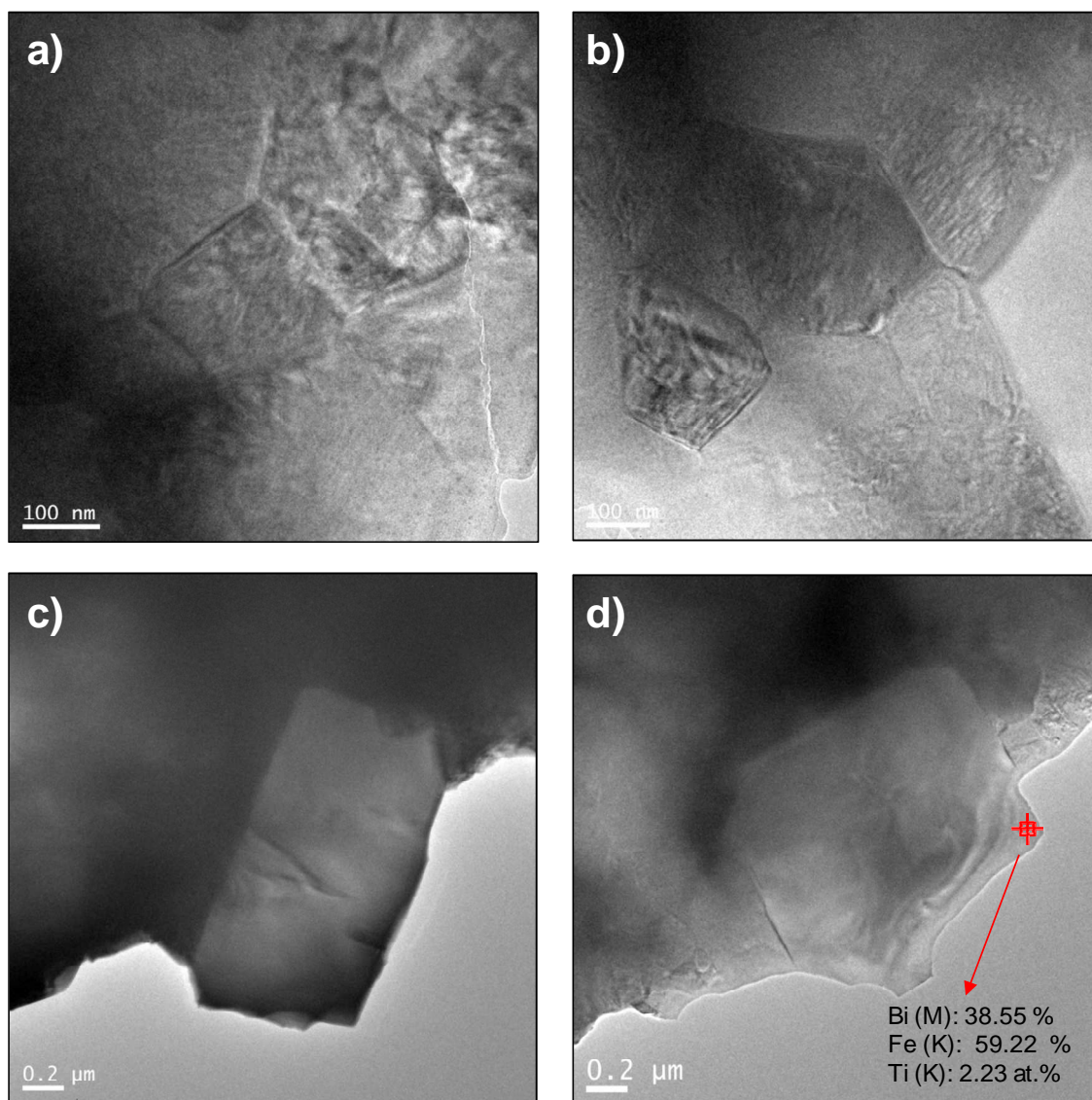


Figura 6.3 Micrografías de HRTEM de la nanoestructura observada en los materiales de BFTox (**a** y **b**) y de algunos granos observados correspondientes a la fase Bi₂Fe₄O₉ (**c** y **d**).

Eventualmente, también se detectaron algunos granos con distinta morfología y mucho mayor tamaño, como los que se muestran en la **figura 6.3.c.d**. Los análisis EDS en estos granos indicaron que se tratan de la fase rica en hierro de tipo mullita (Bi₂Fe₄O₉) con la presencia de titanio. Esto indica que el titanio no sólo se incorpora en la estructura del BiFeO₃, sino que una parte se incorpora en la estructura de la mullita confirmando lo observado en la caracterización de los polvos de síntesis de composición BiFe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} mediante espectroscopía Raman. El tamaño de estos granos a partir de las micrografías de microscopía electrónica de barrido es del orden de 1-3 μm, mucho mayor que el tamaño de los granos correspondientes a la fase BiFeO₃.

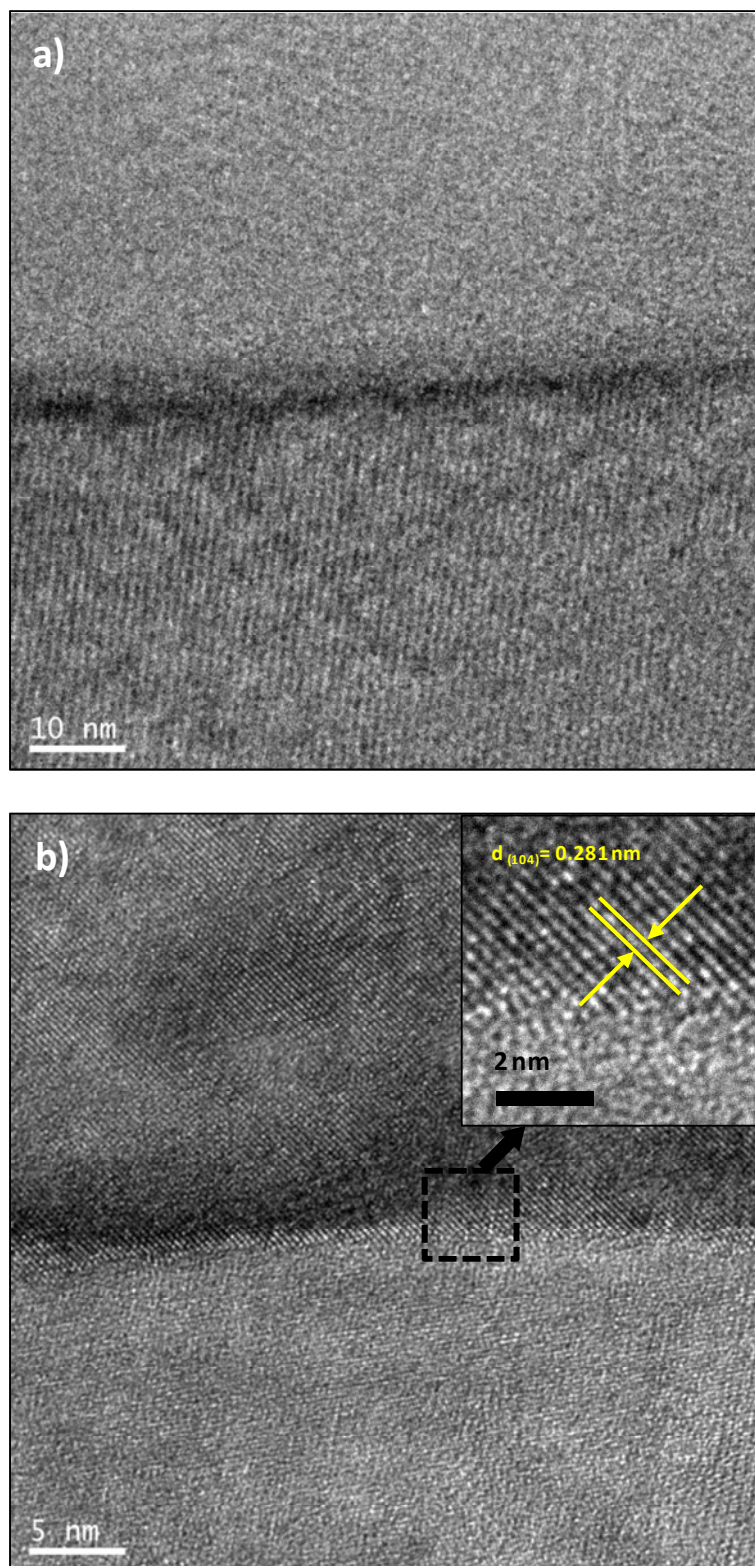


Figura 6.4 Figuras HRTEM de las interfases a alta magnificación donde pueden observarse los planos cristalográficos. En el interior de la figura b se muestra un zoom de esta interfase donde se indican las distancias interplanares calculadas .

Para determinar cuál es el mecanismo por el cual se controla el crecimiento de los granos de la fase BiFeO₃ en los materiales dopados con titanio se procedió a un análisis detallado de las interfases entre los granos internos en busca de posibles fases secundarias segregadas en los bordes de grano.

No se encontró ninguna evidencia de fases secundarias segregadas en los bordes de grano que pudieran explicar la inhibición del crecimiento de grano por un efecto de *pinning*. En las micrografías de HRTEM tomadas en las interfases entre los granos (**figura 6.4**) se observan los planos cristalográficos en dichas zonas. El valor de la distancia interplanar calculada en la interfase mostrada en la **figura 6.4.b**, de 0.281 nm, puede asignarse a los planos (104) de la estructura romboédrica R3c del BiFeO₃, indicando que el sistema mantiene la estructura perovskita en las interfases.

La presencia de esta estructura, persistente para temperaturas y tiempos de sinterización prolongados, apunta a la segregación de titanio en los bordes de grano ejerciendo un efecto de *solute-drag*. Para verificar este punto se procedió a analizar la muestra mediante análisis EDS en el modo STEM del microscopio. Como se explicó en el **capítulo 2**, este modo de funcionamiento ofrece una resolución espacial de 1 nm que permitió el análisis composicional tanto en el interior de los granos como en las interfases.

Los resultados obtenidos evidenciaron la segregación de titanio en las interfases, donde la concentración media de titanio fue del orden de un 10-25 % mayor que lo esperado de acuerdo con la composición nominal BiFe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025}. En los puntos triples analizados, la concentración de titanio detectada fue incluso mayor, llegando a alcanzar concentraciones de titanio de hasta un 50 % mayor de lo formulado. Al contrario, en el interior de los granos la concentración de titanio fue del orden de un 10-25 % menor que la composición nominal.

En la **figura 6.5** se muestra la micrografía (tomada en el modo STEM) de una de las interfases mostradas en la micrografía de la **figura 6.4.a**, donde se indican los puntos en los que se realizaron algunos análisis de EDS representativos. La concentración de titanio detectada fue de 2.8 ± 0.2 at. %

en el punto señalado en la interfase (un 12 % mayor de lo esperado), de 3.8 ± 0.2 at.% en el punto triple (un 50% mayor de lo esperado) y de sólo 1.9 ± 0.2 at.% en el punto señalado en el interior de grano (un 24 % más bajo de lo esperado).

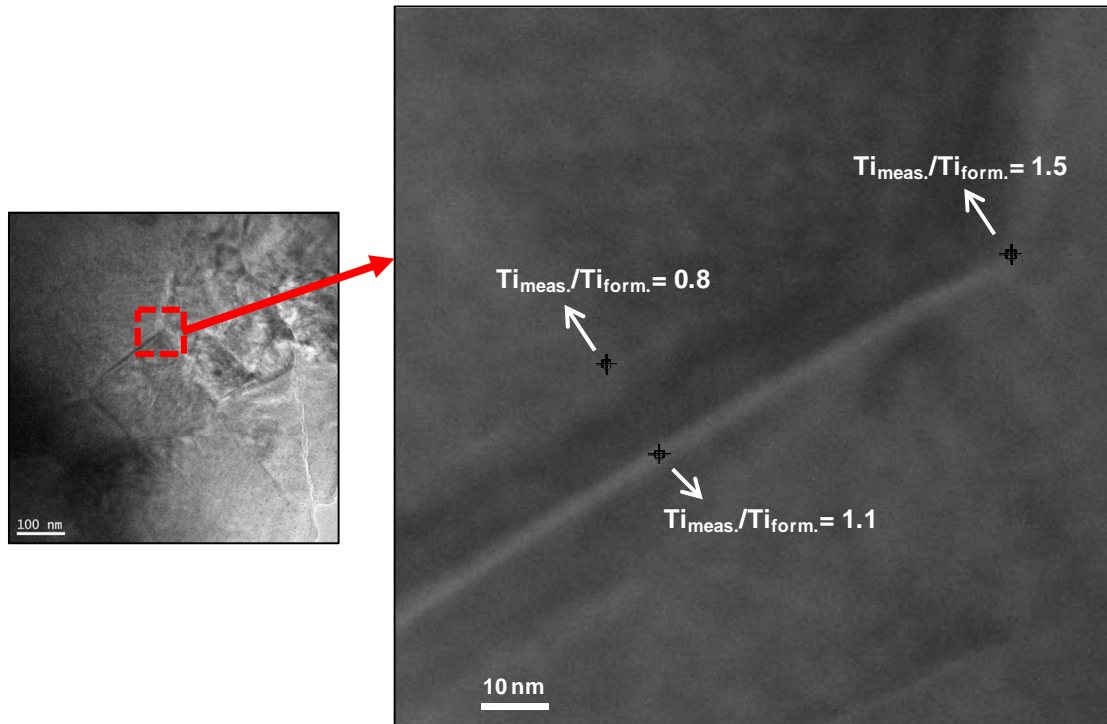


Figura 6.5 Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una zona de la nanoestructura (izquierda) y ampliación de una zona de la interfase entre dos granos tomada en el modo STEM (derecha) donde se muestran los análisis EDS en distintos puntos de la nanoestructura.

Es decir, aunque según los análisis mediante FESEM la microestructura de los materiales de *BFTox* aparentemente consiste en granos de $\sim 0.5 \mu m$ composicionalmente homogéneos, estos granos están realmente compuestos por una nanoestructura interna en la que los iones Ti^{4+} no están homogéneamente distribuidos sino que se encuentran mayoritariamente localizados en los bordes de estos nanogranos. En la **figura 6.6** se esquematiza la microestructura y nanoestructura de estos materiales según lo concluido a partir del análisis mediante HRTEM.

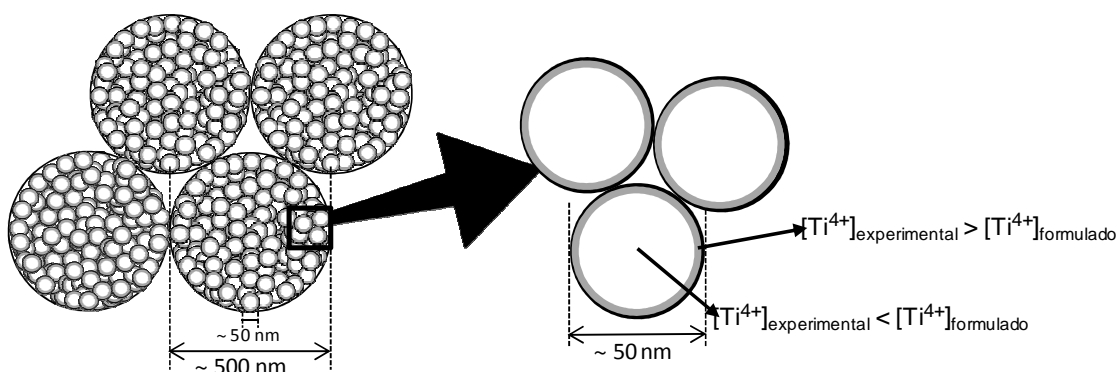


Figura 6.6 Representación esquemática de la microestructura observada en los materiales sinterizados de BFTox.

Por tanto, estos resultados permiten concluir que la inhibición del crecimiento cristalino en presencia de titanio debe ser consecuencia de un mecanismo tipo solute-drag originado por los iones Ti⁴⁺ segregados en los bordes de granos internos. Así, la segregación de titanio en los bordes de grano limitará su movilidad y restringirá el crecimiento cristalino[4] dando lugar a la nanoestructura observada, que es completamente diferente a la obtenida en ausencia de titanio.

Aunque, como se comentó anteriormente, en varios trabajos publicados en la bibliografía sobre materiales de BiFeO₃ dopado con Ti⁴⁺ se muestran microestructuras similares a las aquí observadas [1-3], nunca antes se había comprobado la segregación de los iones Ti⁴⁺ en los bordes de grano. No obstante, es bien sabido que los materiales con estructura de tipo perovskita, tales como los basados en BaTiO₃ o SrTiO₃, suelen presentar una cierta tendencia a la segregación de dopantes a los bordes de grano cuando la diferencia de carga y tamaño del catión es significativa [5-8]. De hecho, la segregación del dopante en borde de grano dando lugar a zonas composicionalmente diferentes en el orden de unidades o decenas de nanómetros representa en algunos casos una situación de equilibrio metaestable [5, 7].

El cálculo de los parámetros de red a partir de los difractogramas de Rayos X de los polvos de síntesis (**tabla 4.1**) y de los materiales sinterizados de BFox y BFTox (**tabla 5.4**) apunta a la incorporación de Ti⁴⁺ dentro de la celda unidad, pero en vista de los resultados obtenidos mediante HRTEM puede

afirmarse que la cantidad de titanio sustituyendo al hierro en la red del BiFeO_3 es menor que la formulada. En primer lugar no todo el titanio añadido a la composición (1 at.%) se incorpora a la red de la perovskita, pues una parte se está incorporando a la red de las fases secundarias, en consistencia con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman (**figura 4.9**). Pero además, la mayor parte de la fracción del titanio en la red del BiFeO_3 se encuentra segregada en el borde de los granos (**figura 6.6**). Esto viene a indicar que los cambios observados en los parámetros de red deben ser consecuencia sólo de la pequeña concentración de titanio incorporada en el interior de grano. Por otra parte, la segregación del dopante puede tener consecuencias en el mecanismo de compensación de carga pues, tal y como ocurre en otras perovskitas [6, 9], éste es dependiente de la concentración local del dopante.

Con el fin de determinar posibles cambios en la concentración de iones Fe^{2+} o en el entorno cristalino de los átomos de hierro, se procedió al análisis mediante absorción de rayos X (XANES y EXAFS) de los polvos de síntesis de composición nominal BiFeO_3 y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$. En la bibliografía, Eerestein et al. [10] han establecido la presencia de Fe^{2+} como la responsable de los elevados valores de magnetización anteriormente descritos para láminas epitaxiales de BiFeO_3 [11], así como la causante del aumento de la conductividad eléctrica que impide la polarización eléctrica de estos materiales.

Los espectros XANES de la muestra de BiFeO_3 sin dopar y de la dopada con titanio (**figura 6.7.a**) son prácticamente idénticos indicando que no hay cambios significativos en el entorno cristalino de los átomos de hierro o en su estado de oxidación. No obstante, la muestra dopada con titanio exhibe un ligero aumento de la intensidad XAS en la región del prepico asociada con iones hierro en posiciones no centrosimétricas (**figura 6.7.b**). Esta sutil diferencia puede ser debida a las distorsiones estructurales en la red de la perovskita por la incorporación de titanio. Tampoco se observaron cambios en la posición del borde del hierro, que coincide con el borde de absorción de la hematita (**figura 6.8**), confirmando que el estado de oxidación del hierro es III en ambas muestras.

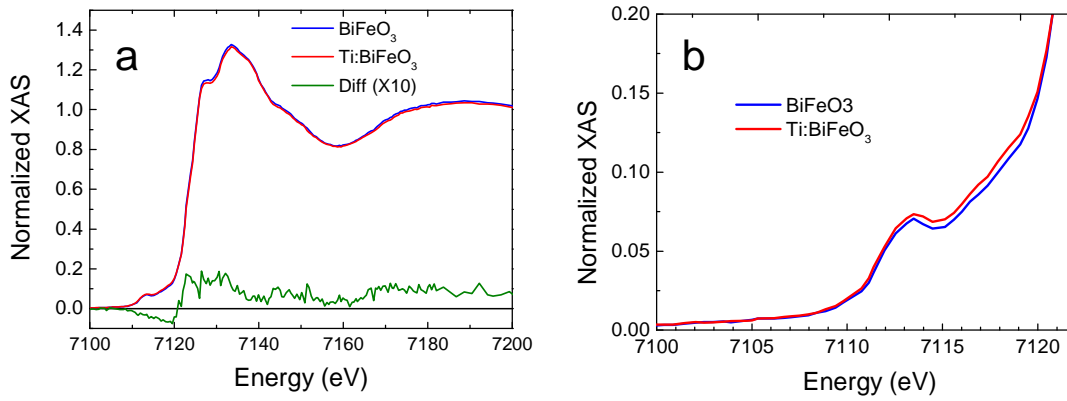


Figura 6.7 Espectros XANES de las muestras de síntesis de composiciones BiFeO₃ y BiFe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} con la diferencia entre los dos espectros (a) y detalle de la región del pre-pico del Fe (b).

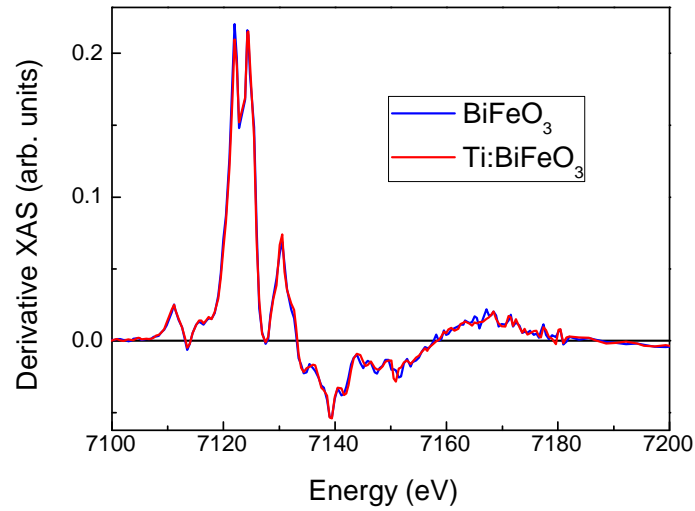


Figura 6.8 Derivada de los espectros XANES de las muestras de síntesis de composiciones BiFeO₃ y BiFe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025}

Los espectros de absorción en la zona EXAFS –donde se puede estudiar cambios en el número de coordinación y el entorno cristalino de los átomos– también fueron muy similares para la muestra sin dopar y la dopada con titanio (figura 6.9).

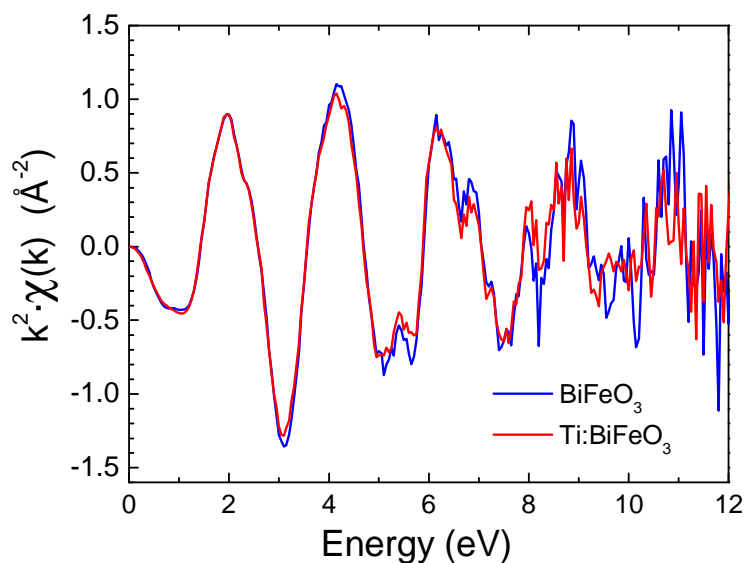


Figura 6.9 Espectros EXAFS de las muestras de síntesis de composiciones BiFeO_3 y $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$

Es decir, a partir de los resultados obtenidos mediante absorción de rayos X y considerando la resolución experimental (0.2 eV) y el nivel de ruido de los espectros registrados; puede estimarse que las diferencias en los estados de oxidación del hierro así como en el entorno cristalino de éstos átomos para ambas muestras no son mayores de un 1 %.

Por otra parte, la técnica de absorción de rayos X también permite descartar la presencia de fases secundarias de hierro, cuya detección mediante difracción de rayos X es muy limitada ^[12], que pueden tener una gran influencia sobre las propiedades de los materiales de BiFeO_3 (**figura 6.10**). Según Bèa et al. ^[13] algunas de las propiedades magnéticas más extraordinarias de las recogidas en la bibliografía para la fase BiFeO_3 son consecuencia de la segregación de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para descartar esta posibilidad, los espectros XANES de la muestra de BiFeO_3 sin dopar y de la dopada con titanio se comparan con los espectros obtenidos para distintos patrones de hierro medidos en las mismas condiciones. En concreto, los patrones utilizados como referencia fueron hierro metálico (Fe^0), FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 .

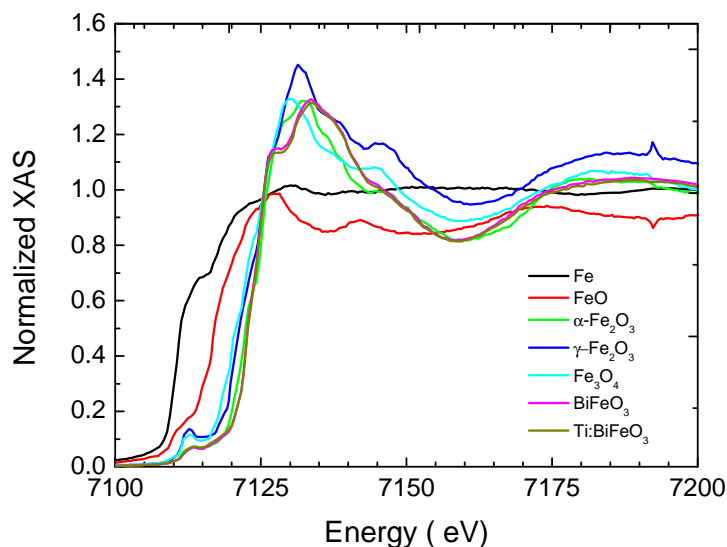


Figura 6.10 Espectros XANES de las muestras de BiFeO₃ y BiFe_{0.95}Ti_{0.05}O₃ y de los compuestos de hierro usados como patrones de referencia.

Los resultados indican que en estas muestras no hay presentes fases segregadas de γ -Fe₂O₃ ni de Fe₃O₄. Estos resultados no descartan la presencia de hematita (α -Fe₂O₃) en los materiales por el fuerte solapamiento de este espectro con los de la fase BiFeO₃ consecuencia de la alta similitud entre ambas estructuras.

6.3 Propiedades eléctricas

Para la caracterización eléctrica de los materiales de BiFeO₃ dopado con Ti⁴⁺, se evaluó, en primer lugar, la conductividad eléctrica en corriente continua a temperatura ambiente y, posteriormente, los valores de conductividad en corriente alterna mediante espectroscopía de impedancias. Las medidas a alta temperatura se realizaron según el procedimiento descrito en el **capítulo 2** para evitar la influencia de las fases secundarias procedentes de la descomposición del material (**figura 2.5**)

Para la medida de la conductividad d.c. se registró la densidad de corriente a través de los materiales en función del campo eléctrico aplicado (**figura 6.11**). Para ambos materiales se observó una respuesta prácticamente lineal, por lo que se asumió un comportamiento óhmico calculando los valores de resistividad d.c. a partir de las pendientes de las rectas obtenidas por ajuste lineal de los datos registrados. Los valores de resistividad obtenidos por

este método de medida fueron de $\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ para los materiales sin dopar y de $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ para los dopados con titanio. Es decir, la resistividad d.c. aumenta un orden de magnitud en los materiales dopados.

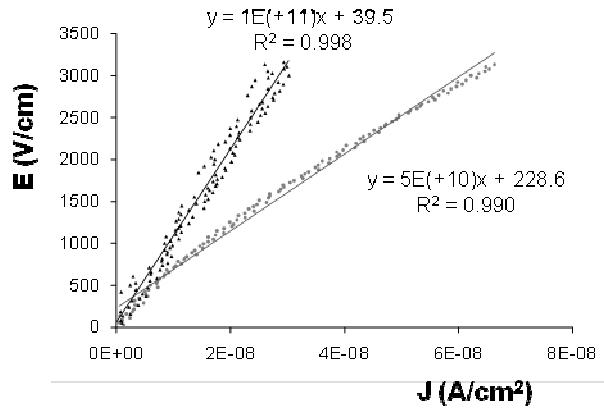


Figura 6.11 Flujo de corriente en función del campo eléctrico aplicado para materiales sinterizados de BFOx y BFTox medidos bajo un campo de entre 1 y 600 V.

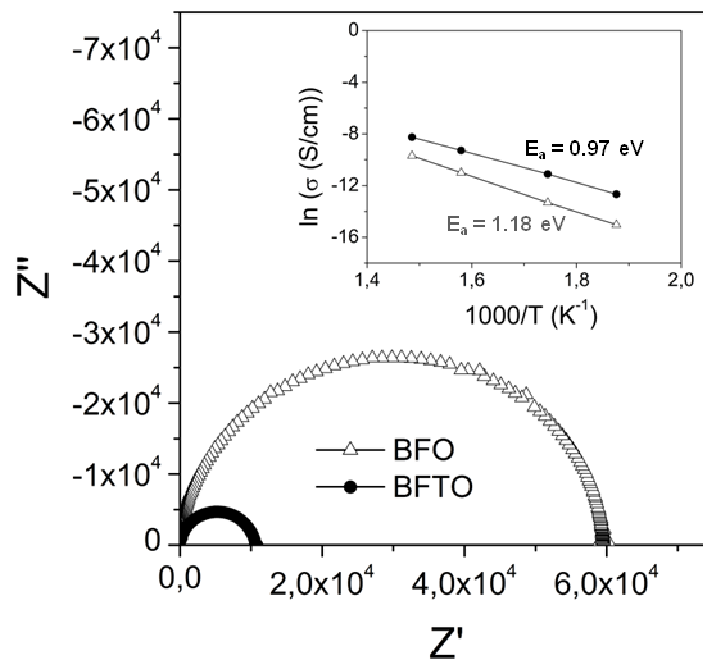


Figura 6.12 Medidas de espectroscopia de impedancia a 360°C de los materiales de BFOx y BFTox. En el interior de la figura se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura y los valores de energía de activación calculados a partir de la ecuación de Arrhenius.

En la **figura 6.12** se presenta un ejemplo significativo del tipo de respuesta que obtenida en las medidas por espectroscopia de impedancia. Los

datos registrados para ambos materiales se ajustan a un sólo semicírculo que se aproxima al cero en la gráfica de impedancias, indicando que no hay una resistencia en serie relevante ^[14]. Teniendo en cuenta el intervalo de frecuencias donde se observa este arco (10^3 - 10^6 Hz), esta respuesta puede atribuirse a fenómenos de relajación que aunque incluyen los bordes de grano son esencialmente causados por la red cristalina[14]. Los valores de resistividad obtenidos fueron un orden de magnitud menor para los materiales dopados con titanio que para los materiales sin dopar. El recuadro interior de la **figura 6.12** muestra la dependencia de la conductividad a.c. con la temperatura. Como se observa en dicha figura, la energía de activación para la conductividad eléctrica son similares para ambos materiales, 1.18 eV para las materiales sin dopar y 0.97 eV para los dopados con titanio, lo que apunta a un mecanismo de conducción similar. De nuevo para cada temperatura, los valores de conductividad obtenidos son menores en los materiales dopados que en los sin dopar, en contra de lo observado en las medidas realizadas en corriente continua.

El hecho de que el dopado con titanio disminuya la conductividad eléctrica en d.c. de los materiales de BiFeO₃, pero a la vez aumente la conductividad en a.c., puede explicarse a partir de la nanoestructura observada en estos materiales. Teniendo en cuenta la segregación de titanio en los bordes de grano, en una analogía al modelo conocido como *brick-layer* para la descripción de la conductividad eléctrica en muchos materiales ^[15, 16], la microestructura en los materiales de *BFTox* puede describirse como un esqueleto enriquecido en titanio formado por los bordes de estos granos internos que rodea el interior de los granos relativamente empobrecidos en titanio (tal y como se esquematizó en la **figura 6.6**) Los resultados de la caracterización eléctrica muestran que en las cerámicas dopadas el esqueleto rico en titanio presenta una mayor resistividad eléctrica que el interior de estos granos nanométricos. Esto conlleva a una disminución de la conductividad macroscópica (es decir, la registrada mediante las medidas en corriente continua) de los materiales modificados en comparación con la de los materiales sin dopar. Sin embargo, en los materiales modificados el interior de grano no sólo es más conductor que las interfases si no que también es más conductor que el interior de grano de los materiales sin modificar. Esto último explica los menores valores de resistividad obtenidos mediante la técnica de

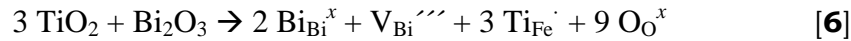
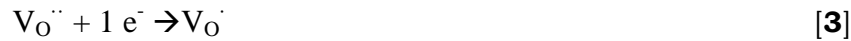
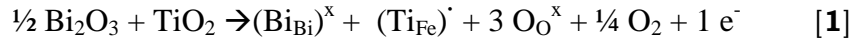
espectroscopía de impedancia para los materiales dopados en comparación con los materiales sin dopar usados como referencia.

Dicho en otras palabras, como consecuencia de la distribución heterogénea de los iones Ti^{4+} , la microestructura está compuesta por un esqueleto eléctricamente resistivo -formado por los bordes de grano enriquecidos en titanio- que rodea los granos de conductividad eléctrica más elevada que la observada en los materiales sin dopar. De hecho, este tipo de microestructuras es muy conocido en distintos sistemas cerámicos y la formación de bordes de grano de alta resistividad por segregación de dopantes aliovalentes constituye la base de importantes dispositivos tales como termistores, capacitores o varistores [17, 18]. En cerámicas con estructura tipo perovskita también se han observado este tipo de microestructuras debido a la ya mencionada tendencia de los dopantes a la segregación que origina un cambio del mecanismo de compensación de carga en las regiones del interior y del borde de grano [9]. Por ejemplo, en materiales de BaTiO_3 la conductividad eléctrica puede aumentarse hasta 12 órdenes de magnitud mediante dopado con donores en bajas concentraciones (generalmente de 0.3-0,5 at.%), pero mayores concentraciones de dopante convierten estos materiales en aislantes. Este comportamiento, en principio anómalo, se explica por el cambio en el mecanismo de compensación de carga a lo largo de la red en función de la concentración local del donador. Para bajos niveles de dopante el mecanismo de compensación es electrónico y la conductividad aumenta debido al aumento de la concentración de portadores de carga. Sin embargo, cuando la concentración del dopante aumenta éste se segrega hacia los bordes de grano donde, debido a la elevada concentración de dopante, el principal mecanismo de compensación de carga es a través de vacantes. Las vacantes generadas en estas interfases actúan como trampas para los portadores de carga haciendo que estas regiones se vuelvan más aislantes que las regiones del interior de grano [9, 17].

Por analogía, en las cerámicas de BiFeO_3 dopadas con titanio aquí preparadas, la sustitución de titanio puede resultar en un mecanismo de compensación de carga de tipo electrónico en el interior de grano. En cambio, en las interfases, donde la concentración de titanio es más elevada debido a la segregación, el principal mecanismo de compensación de carga será a través de vacantes. Como resultado, estas regiones enriquecidas en titanio se

convierten en capas aislantes que controlan la conductividad macroscópica del material.

Esta situación no podría haberse establecido basándonos sólo en los resultados obtenidos por el refinamiento estructural de los difractogramas de Rayos X, lo que probablemente está en el origen de la controversia encontrada en la literatura. Evaluando la química de defectos en los materiales de BiFe_{1-x}Ti_xO_{3+γ}, podemos agrupar las reacciones de compensación de carga que podrían suceder como consecuencia de la sustitución de iones Fe³⁺ por iones Ti⁴⁺ en la red de la perovskita (**reacción 1**) como mecanismos de compensación electrónicos y mecanismos de compensación a través de vacantes. Entre los mecanismos de compensación electrónicos cabe considerar la disminución de la vacante catiónica, en concreto reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ (**reacción 2**), la primera o segunda ionización de las vacantes de oxígeno previamente presentes en la estructura (**reacciones 3 y 4**) o la anulación de dichas vacantes de oxígeno (**reacción 5**). Entre los mecanismos de compensación de vacantes habría que considerar la generación de vacantes de Bi³⁺ (**reacción 6**) o de Fe³⁺ (**reacción 7**).



En vista de la nanoestructura en los materiales de *BFTox* con el Ti⁴⁺ segregado en los bordes de grano eléctricamente resistivos, por analogía con lo que sucede en las perovskitas de BaTiO₃, se podría plantear que en las interfases de estos materiales el mecanismo de compensación de carga sería la generación de vacantes catiónicas (**reacciones 6 y 7**) mientras que en el

interior de los granos se produciría un mecanismo de compensación electrónica (**reacciones 2-5**).

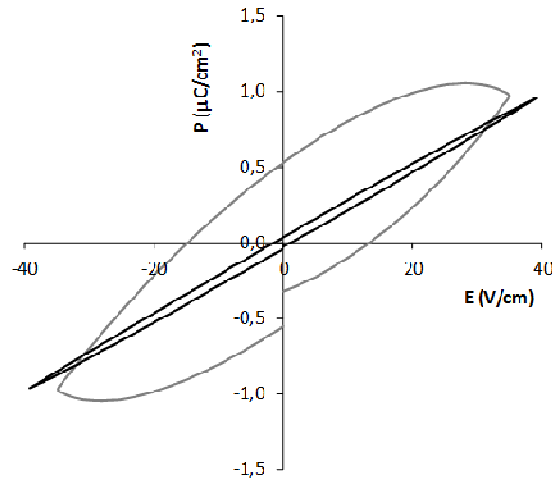


Figura 6.13 Polarización eléctrica en función del campo eléctrico obtenido para materiales de BFox y BFTox bajo un campo de 0 a 4000 V.

La **figura 6.13** muestra los ciclos de histéresis ferroeléctrica obtenidos para los materiales de BFox y BFTox. Para los materiales sin dopar, los ciclos obtenidos tienen forma redondeada, similar a los típicamente reportados en la bibliografía para materiales de BiFeO_3 [19-21]. Este tipo de ciclos es característico de materiales con una elevada conductividad eléctrica [22] por lo que, en materiales de BiFeO_3 sin dopar aquí obtenidos, a pesar de haber conseguido elevados valores de densidad; la conductividad eléctrica sigue siendo demasiado elevada para permitir su polarización. El dopado con titanio endurece los materiales desde un punto de vista ferroeléctrico y los campos aplicados son insuficientes para conseguir la polarización del material, algo ya observado anteriormente en la bibliografía en materiales de BiFeO_3 modificados con titanio [2, 23, 24]. Como el resto de las propiedades eléctricas, el endurecimiento ferroeléctrico también se explica por la segregación del Ti^{4+} en borde de grano, pues los iones segregados anclan los dominios ferroeléctricos haciendo más difícil su polarización.

6.4 Propiedades magnéticas

Por último se estudió el efecto del dopado con Ti⁴⁺ en las propiedades magnéticas de los materiales de BiFeO₃. Como se explicó en el **capítulo 1**, el BiFeO₃ es un antiferromagnético de tipo-G en el cual los espines magnéticos adyacentes están orientados de forma antiparalela entre sí. La estructura presenta los espines canted y, por tanto, un momento magnético débil en la celda unidad según la interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya* [25] (**Figura 1.3.b**). Sin embargo, este momento magnético neto presenta una superestructura a largo alcance consistente en un spin cicloide de longitud de onda de 640 Å, inconmensurable con la celda unidad [31, 32]. El resultado es que para monocristales de tamaño superior a la longitud de onda del spin cicloide el momento magnético se anula, resultando en un comportamiento antiferromagnético.

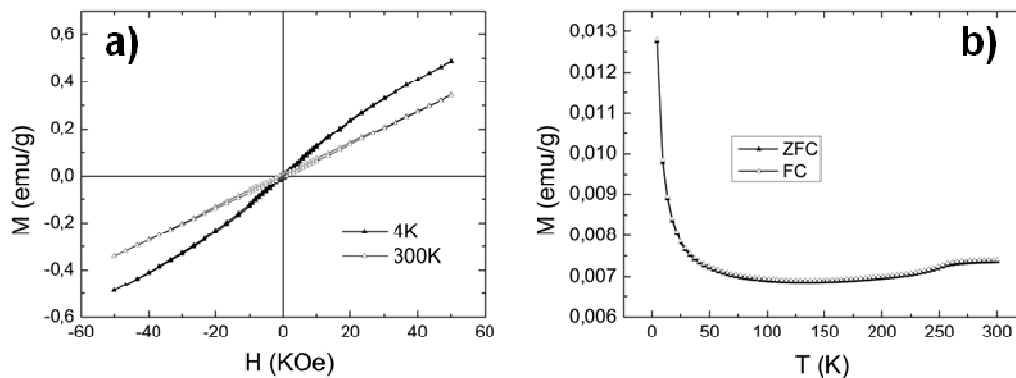


Figura 6.14 Curvas de magnetización de los materiales de BiFeO₃ sin dopar a 300 y 4 K (a). Dependencia térmica de la magnetización.

La **figura 6.14.a** muestra las curvas de magnetización de los materiales de BiFeO₃ sin dopar a temperatura ambiente (300 K) y a 4 K. A ambas temperaturas se observa una dependencia prácticamente lineal entre el campo magnético aplicado (H) y la magnetización (M), comportamiento esperado para materiales antiferromagnéticos a temperaturas inferiores a la temperatura de Néel ($T_{\text{Néel}}$ (BiFeO₃) = 645 K). No obstante la curva registrada a 4 K también presenta un débil componente no lineal con tendencia a la saturación ya observado anteriormente en la literatura para materiales de BiFeO₃. Esto ha sido asociado tanto con impurezas de naturaleza ferromagnética, incluyendo

caciones de hierro desacoplados de la subred antiferromagnética,^[26, 27] como con a una débil respuesta ferromagnética a baja temperatura inherente al BiFeO₃ [28, 29]. Este componente no se observa en la curva registrada a 300 K, aunque a esta temperatura también se observa cierta histéresis superpuesta al comportamiento lineal, con coercitividad del orden de 400 Oe. Aunque algunos trabajos en la bibliografía han propuesto un débil comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente para materiales de BiFeO₃, los resultados son muy poco reproducibles y fuertemente dependientes del método de preparación, lo que sugiere que el comportamiento observado puede ser debido a la presencia de fases secundarias o a cambios locales en la microestructura. Por ejemplo, las fronteras de antifase magnética puede inducir este tipo de señal ferromagnética en materiales de BiFeO₃, así como segregación de magnetita (Fe₃O₄) ^[13] -aunque en este último caso la respuesta magnética debería ser más fuerte a baja temperatura- o la fase secundaria Bi₂Fe₄O₉ presente en estos materiales, que puede proporcionar una señal ferromagnética con coercitividad del orden de cientos de Oersted.

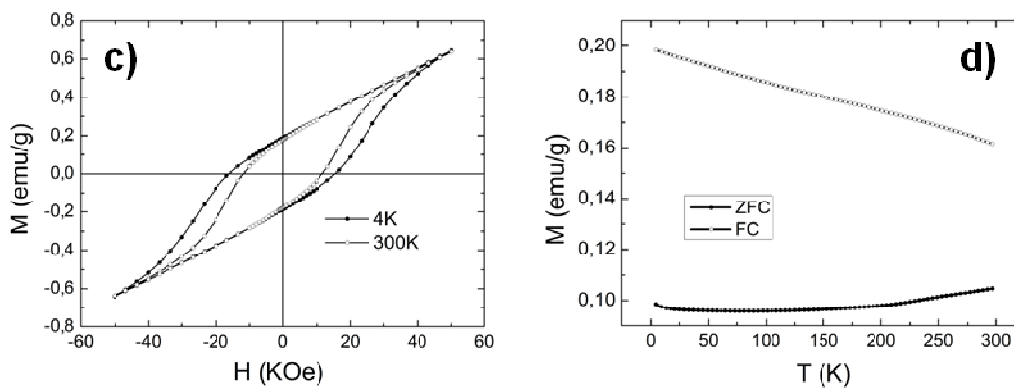


Figura 6.15 Curvas de magnetización de los materiales de BiFeO₃ dopados con titanio a 300 y 4 K (a). Dependencia térmica de la magnetización bajo FC y ZFC de estos materiales.

Por otra parte, las curvas FC y ZFC registradas para este material (figura 6.14.b) son prácticamente idénticas, tal y como era de esperar para un material antiferromagnético. Estas curvas muestran una disminución brusca con la temperatura alcanzando el mínimo de magnetización a ~ 150 K aumentando progresivamente a partir de esta temperatura. Aunque este comportamiento es habitual en los materiales de BiFeO₃ de momento no se entiende por completo [19, 27]. En vista de la caracterización mediante

absorción de Rayos X (**figura 6.10**) y dado que la segregación de magnetita induciría un desdoblamiento de estas curvas, los resultados obtenidos descartan esta causa como la responsable del comportamiento ferromagnético débil observado a temperatura ambiente.

Las curvas de magnetización en los materiales dopados con titanio (**figura 6.15.a**) presentan un comportamiento totalmente diferente al observado en los materiales sin dopar. En este caso, además del componente lineal observado en ausencia de dopante, se observa un componente de tipo ferromagnético prácticamente independiente de la temperatura en el rango de 4 a 300 K. Al restar el componente lineal se encuentra una magnetización de saturación para el componente ferromagnético de 0.19 emu/g a ambas temperaturas, con un valor de campo coercitivo de 27 y 17 kOe a 4 y 300 K respectivamente. En la bibliografía ya se ha descrito anteriormente que el dopado con titanio puede inducir un cierto ferromagnetismo a temperatura ambiente en los materiales de BiFeO₃ [2, 30]. No obstante, los valores de campo coercitivo descritos en estos trabajos son de al menos un orden de magnitud menores que los aquí observados y completamente dependientes de la temperatura.

La dependencia de la magnetización con la temperatura bajo condiciones de FC y ZFC se presenta en la **figura 6.15.b**. La curva obtenida en condiciones de ZFC es similar a la observada en los materiales de BiFeO₃ sin dopar (**figura 6.14.b**), aunque en este caso la disminución de la magnetización a baja temperatura es menor. Por otra parte, la curva FC muestra valores de magnetización 12 veces mayores que los observados en la curva ZFC, con una disminución continua a medida que aumenta la temperatura. El perfil de esta curva viene dado por la remanencia del componente ferromagnético que es mucho mayor que el componente lineal a bajo campo y prácticamente independiente de la temperatura.

En vista de los resultados obtenidos, no tiene lugar la segregación de fases magnéticas de hierro, por lo que se puede descartar esto como la causa del comportamiento ferromagnético. No obstante, es necesario descartar el efecto de alguna fase secundaria como por ejemplo la Bi₂Fe₄O₉, que podría cambiar las propiedades respecto a los materiales sin dopar, como consecuencia de la presencia de titanio en su estructura. Recientemente se ha

descrito en la bibliografía la naturaleza ferromagnética de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ conteniendo ciertas cantidades de Fe^{2+} [31]. La presencia de estos iones en la fase tipo mullita podría darse en los materiales aquí preparados a la vista de los posibles mecanismos, anteriormente discutidos, para la compensación de carga tras la sustitución de iones Fe^{3+} por iones Ti^{4+} .

Por tanto, para determinar si el origen del comportamiento ferromagnético para los materiales de BiFeO_3 dopado con titanio es intrínseco, se procedió a la medida de la magnetización a alta temperatura. La **figura 6.16** muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura entre 300 y 700 K bajo un campo externo de 1000 Oe. Para el material sin dopar, esta curva muestra un perfil para la magnetización prácticamente plano, pero que decae a 645 K, temperatura que se corresponde con el valor de la $T_{\text{Néel}}$ del BiFeO_3 . Para el material dopado con titanio la curva registrada presenta una tendencia similar. No obstante, en este caso para temperaturas inferiores a 640 K los valores de magnetización son mayores que los observados para el material sin dopar, consecuencia del componente ferromagnético en las muestras modificadas con titanio. Además, para estos materiales la caída de los valores de magnetización tiene lugar a 620 K, temperatura algo inferior a la $T_{\text{Néel}}$ del BiFeO_3 . La disminución de la temperatura de Néel de los materiales de BiFeO_3 mediante dopado con distintos iones es un hecho ya conocido en la bibliografía [32] así como por un tamaño de cristal nanométrico en materiales sin dopar [33]. En nuestro caso podría esperarse que la disminución de la temperatura de Néel sea resultado de ambos efectos: la sustitución de iones Fe^{3+} por iones Ti^{4+} y el tamaño de cristal nanométrico observado en los materiales dopados. Las curvas de magnetización a 700 K (**figura 6.16**) muestran un comportamiento lineal para ambos materiales con similar susceptibilidad indicando que el componente ferromagnético desaparece a temperaturas superiores a la $T_{\text{Néel}}$ de la fase BiFeO_3 .

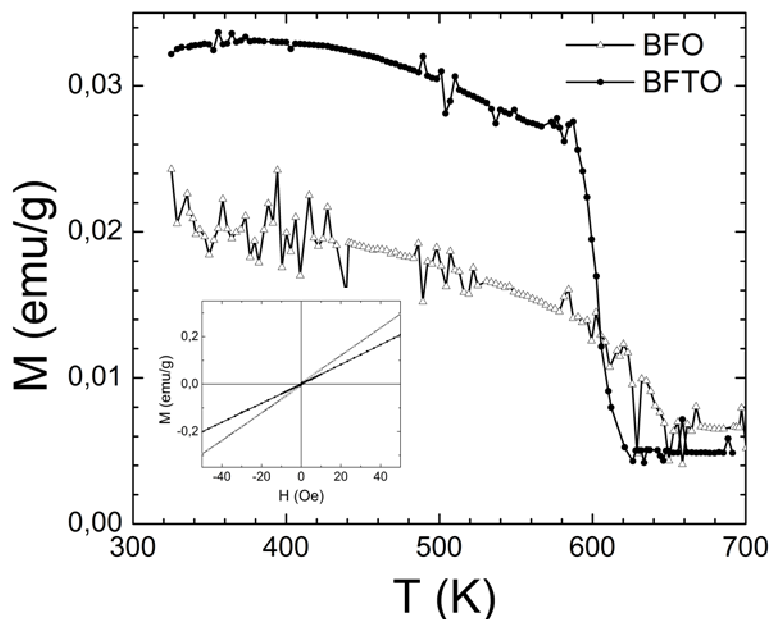


Figura 6.16 Dependencia de la magnetización con la temperatura bajo un campo aplicado de 1000 Oe para los materiales de BFO y BFTO. En el recuadro interior se muestran las curvas de magnetización a 700 K para ambos materiales.

Es decir, el comportamiento ferromagnético en los materiales de *BFTO* desaparece a temperaturas superiores a la temperatura de Néel y estos materiales muestran una única transición magnética en el rango de 300-700 K correspondiente a la transición de ferromagnético a paramagnético. Esto indica que el componente ferromagnético observado con el dopado con titanio no es debido a una fase segregada sino que se debe a la propia fase BiFeO₃.

La caracterización nanoestructural de los materiales dopados con titanio consiste en granos de un tamaño medio de ~ 50 nm. El tamaño de estos granos es menor que la longitud de onda del cicloide de espín, por lo que cada uno de estos granos presentará un momento magnético neto. Por tanto, el comportamiento ferromagnético observado en los materiales de *BFTO* puede ser debido a estos dominios de naturaleza ferrimagnética. La presencia de espines canteados en el BiFeO₃ induce un momento magnético de ~ 0.1 magnetones de Bohr por celda unidad, por lo que la integración del espín cicloide sobre un dominio esférico de 50 nm considerando un promedio de todas las posibles orientaciones resulta en un valor de magnetización de ~ 0.1 emu/g, muy próximo al valor hallado experimentalmente. Por otra parte, la

ruptura del cicloide de espín también explica los extremadamente elevados valores de coercitividad observados.

6.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo permiten concluir que la adición de titanio al BiFeO_3 resulta en una incorporación limitada de los iones Ti^{4+} en la estructura perovskita. Esto se atribuye a la tendencia del titanio a segregarse de la red del BiFeO_3 . Como consecuencia, la microestructura resultante en las cerámicas de BiFeO_3 dopadas con Ti^{4+} está compuesta por granos de un tamaño en la escala de decenas de nanómetros separados unos de otros por capas enriquecidas en titanio donde se mantiene la estructura perovskita.

En los materiales de $\text{Bi}(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$, aunque hay presente una pequeña cantidad de fases secundarias, no se observan fases segregadas en borde de grano que puedan influir en las propiedades. Tampoco se detecta segregación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ni de Fe_3O_4 que pudiera interferir en la señal magnética. No se detectan tampoco cambios apreciables en el estado de oxidación de los átomos de hierro ni en su entorno cristalino. La nanoestructura observada en los materiales dopados con Ti^{4+} controla tanto las propiedades eléctricas como las magnéticas.

Respecto a las propiedades eléctricas, la presencia de estas capas ricas en titanio cambia el balance del mecanismo de compensación de carga creando capas altamente resistivas que se comportan como interfases aislantes aumentando la conductividad d.c. del material.

En cuanto a las propiedades magnéticas, la presencia de dominios cristalinos nanométricos de menor tamaño que la longitud de onda que el cicloide de espín origina un comportamiento ferromagnético con el campo coercitivo más elevado de los hasta ahora reportados en la literatura para materiales multiferroicos basados en BiFeO_3 .

6.6 Referencias bibliográficas.

1. WANG, Y.; NAN, C.W., Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(5).
2. KIM, S.J. et al., Multiferroic properties of Ti-doped BiFeO₃ ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 2010. **56**(12): p. 439-442.
3. HU, G.D. et al., Low leakage current and enhanced ferroelectric properties of Ti and Zn codoped BiFeO₃ thin film. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(19).
4. RAHAMAN, N., *Ceramic Processing* 2007: CRC/Taylor & Francis.
5. DESU, S.B.; PAYNE, D.A., Interfacial Segregation in Perovskites .1. Theory. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(11): p. 3391-3397.
6. DESU, S.B.; PAYNE, D.A., Interfacial Segregation in Perovskites .2. Experimental-Evidence. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(11): p. 3398-3406.
7. HORVATH, G. et al., Segregation driving forces in perovskite titanates. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 1996. **32**(2): p. 93-99.
8. CHIANG, Y.M.; TAKAGI, T., Grain-Boundary Chemistry of Barium-Titanate and Strontium-Titanate .1. High-Temperature Equilibrium Space-Charge. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(11): p. 3278-3285.
9. DESU, S.B.; PAYNE, D.A., Interfacial Segregation in Perovskites .3. Microstructure and Electrical-Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(11): p. 3407-3415.
10. EERENSTEIN, W. et al., Comment on "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures". *Science*, 2005. **307**: p. 1203a.
11. WANG, J. et al., Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003. **299**(5613): p. 1719-1722.
12. VALANT, M.; AXELSSON, A.K.; ALFORD, N., Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**: p. 5431-5436.
13. BÉA, H. et al., Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(7).
14. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* 2005: Wiley-Interscience.
15. KIDNER, N.J. et al., The brick layer model revisited: Introducing the nano-grain composite model. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008. **91**(6): p. 1733-1746.
16. FLEIG, J.; MAIER, J., The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: Validity and limits of the brick layer model. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. **19**(6-7): p. 693-696.
17. DESU, S.B.; PAYNE, D.A., Interfacial Segregation in Perovskites .4. Internal Boundary-Layer Devices. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(11): p. 3416-3421.
18. PEITEADO, M. et al., Thermal evolution of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ system in the region of interest for varistors. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(8): p. 2319-2325.
19. PRADHAN, A.K. et al., Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(9): p. 1-4.
20. PALKAR, V.R.; JOHN, J.; PINTO, R., Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2002. **80**(9): p. 1628.
21. WANG, Y.P. et al., Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(10): p. 1731-1733.
22. SCOTT, J.F., Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008. **20**(2).

23. KUMAR, M.; YADAV, K.L., Magnetic field induced phase transition in multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(11).
24. QI, X. et al., Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO_3 . *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(6): p. 1-3.
25. MARTIN, L.W. et al., Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008. **20**(43).
26. LEBEUGLE, D. et al., Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007. **76**(2).
27. SINGH, H.; YADAV, K.L., Effect of Nb substitution on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **132**(1): p. 17-21.
28. ZHANG, S.T. et al., Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO_3 ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(26): p. 1-3.
29. NAGANUMA, H.; MIURA, J.; OKAMURA, S., Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO_3 films. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(5).
30. TROYANCHUK, I.O. et al., Weak ferromagnetism in BiFeO_3 doped with titanium. *Physica B: Condensed Matter*, 2009. **404**(21): p. 4185-4189.
31. RETUERTO, M. et al., Mixed valence of iron inside tetrahedral and pseudopyramids in $\text{BiFe}_{2}\text{O}_{5-\delta}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2012. **85**(17).
32. LIN, Y.H. et al., Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO_3 polycrystalline ceramic by La doping. *Applied Physics Letters*, 2007. **90**(17).
33. SELBACH, S.M. et al., Size-dependent properties of multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(26): p. 6478-6484.

Conclusiones:

A la vista de los resultados obtenidos y de las discusiones planteadas es posible establecer las siguientes conclusiones de carácter general:

En cuanto a la síntesis de la fase perovskita:

- La síntesis de la fase BiFeO_3 por un método de mezcla de óxidos y en ausencia de dopante, resulta en una situación donde la fase BiFeO_3 coexiste con pequeñas proporciones de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. La situación final obtenida no varía de manera significativa con el tiempo de reacción, las velocidades de calentamiento/enfriamiento o la realización de múltiples tratamientos térmicos tras la reactivación del sistema.
- El aumento de la reactividad del sistema mediante el uso de una vía de síntesis química da lugar a una mayor proporción de fases secundarias,

indicando que la presencia de estas tres fases se corresponde con una situación de equilibrio.

- El mecanismo de reacción de la fase perovskita en estado sólido, propuesto por primera vez en esta memoria de tesis doctoral, explica la formación de las fases secundarias. La difusión de iones Bi^{3+} en las partículas de Fe_2O_3 da lugar a la formación de la fase BiFeO_3 y, en regiones donde se alcanza la estequiometría adecuada, a la precipitación de núcleos de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ tipo mullita. Los cristales de esta fase bloquean la reacción, impidiendo que la formación de la fase BiFeO_3 se complete y resultando en una situación donde las tres fases coexisten.
- En las muestras de BiFeO_3 , aunque la mayoría de los átomos de hierro se encuentran en estado de oxidación III y configuración de alto espín, es posible la existencia de una pequeña fracción de Fe^{2+} en configuración de bajo espín. Así, considerando el sistema ternario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, la coexistencia de tres fases en el equilibrio indicaría que la fase BiFeO_3 en realidad puede describirse como $\text{Bi}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{2+x})\text{O}_{3-\delta}$.
- En presencia de Ti^{4+} es posible sintetizar una fase BiFeO_3 con un contenido muy limitado de fases parásitas. El camino de reacción no varía respecto al observado en la composición sin dopar. Los iones Ti^{4+} se incorporan en la estructura perovskita, aunque una parte del titanio añadido se incorpora también a las estructuras de las fases secundarias. El dopado con Ti^{4+} , además de reducir la presencia de fases secundarias respecto a las observadas en ausencia de dopante, da lugar a una disminución del tamaño de las partículas y mejora la homogeneidad del polvo de síntesis.
- La adición de una pequeña cantidad de Nb^{5+} o W^{6+} durante la síntesis del BiFeO_3 por mezcla de óxidos, modifica el camino de reacción dando lugar a una evolución térmica de las fases cristalinas diferente a la observada en la composición sin dopar. Además de las fases observadas en ausencia de dopante se detectan nuevas fases conteniendo niobio y wolframio respectivamente. En ambos casos, pero especialmente para la composición modificada con WO_3 , se estabilizan las fases secundarias, que aumentan en proporción respecto al polvo obtenido en condiciones similares en

ausencia de dopante. Así en el caso de la muestra dopada con W^{6+} la fase $BiFeO_3$ coexiste con proporciones similares de la fase secundaria $Bi_{14}W_2O_{27}$. Cuando la composición se modifica con Nb_2O_5 , el Nb^{5+} se incorpora parcialmente en la estructura perovskita resultando en una distribución heterogénea del tamaño de partícula donde sólo en las partículas más pequeñas se detecta niobio.

- El método de mecano-síntesis, que frecuentemente permite obtener fases metaestables, resulta en una fase $BiFeO_3$ aparentemente pura. No obstante, al someter los polvos de mecano-síntesis a un tratamiento térmico cristalizan pequeñas cantidades de fases secundarias
- La evolución de fases durante la formación de $BiFeO_3$ en presencia de Nb^{5+} o W^{6+} con un método de mecano-síntesis, cambia respecto a la observada en la síntesis por mezcla de óxidos. Esto hace posible obtener la fase $BiFeO_3$ dopada con dichos cationes. Sin embargo, las muestras de dichas composiciones obtenidas por este método contienen una cierta cantidad de fases secundarias nanocristalinas o amorfas. Así, la aplicación de un tratamiento térmico en estos polvos mecano-sintetizados y modificados con Nb^{5+} o W^{6+} , además de dar lugar a la cristalización de la fase $BiFeO_3$, produce la cristalización de las fases secundarias, especialmente en el caso de la composición dopada con WO_3 . En dicha composición el tratamiento térmico resulta en un producto con cantidades similares de $BiFeO_3$ y $Bi_{14}W_2O_{27}$ y donde el W^{6+} añadido no parece estar incorporado en la fase perovskita. Sin embargo, en el caso de la composición modificada con Nb_2O_5 , las condiciones óptimas de calcinación dan lugar a una proporción de subproductos menor que la observada para esta misma composición con una síntesis por mezcla de óxidos.

En lo referente a la densificación y el desarrollo microestructural de los materiales basados en $BiFeO_3$:

- Es posible obtener cerámicas de $BiFeO_3$ sin dopar y dopadas con Ti^{4+} de elevada densidad, microestructura controlada y cantidades relativamente pequeñas de fases secundarias.

- Las cerámicas de BiFeO_3 sin dopar presentan un cambio en el mecanismo de sinterización y, consiguientemente, en su desarrollo microestructural a temperaturas superiores a los 800 °C. Esto es debido a la presencia de fase líquida generalizada en el material a partir de esta temperatura.
- En los materiales dopados con Ti^{4+} , la menor presencia de fases secundarias permite obtener materiales densos con una microestructura estable hasta los 900 °C. La adición de titanio al BiFeO_3 resulta en una incorporación limitada de los iones Ti^{4+} en la estructura perovskita. Esto se atribuye a la tendencia del titanio a segregarse de la red del BiFeO_3 . Como consecuencia, la microestructura resultante en las cerámicas de BiFeO_3 dopadas con Ti^{4+} está compuesta por granos de un tamaño en la escala de decenas de nanómetros (40-50 nm) separados unos de otros por capas enriquecidas en titanio donde se mantiene la estructura perovskita. El origen de este efecto parece estar en un mecanismo de “*solute drag*” por parte del dopante segregado que bloquea el crecimiento de los granos de la ferrita.
- En los materiales de composiciones modificadas con Nb^{5+} o W^{6+} las reacciones intermedias condicionan la evolución del material durante la sinterización. En presencia de Nb^{5+} , la fase de Bi-Fe-Nb-O de estructura tipo pirocloro formada durante la síntesis descompone durante la sinterización dando lugar a cantidades muy abundantes de fases ricas en bismuto con un contenido significativo de niobio y de la fase rica en hierro de estructura tipo mullita. Estas fases basadas en bismuto, líquidas a la temperatura de sinterización, provocan la descomposición del material. En presencia de W^{6+} , la fase de Bi-W formada a baja temperatura secuestra el bismuto de la composición dando lugar a un proceso análogo al observado en la composición modificada con Nb^{5+} . Sin embargo, en este caso la fase de Bi-W permanece como mayoritaria en el sistema dando lugar a la completa descomposición de la ferrita muy rápidamente. Por tanto, para las cerámicas de composiciones modificadas con Nb_2O_5 o WO_3 no puede hablarse de “ BiFeO_3 dopado” sino de materiales multifásicos en los que la ferrita puede no ser la fase mayoritaria e incluso llegar a descomponer por completo.

- La evolución durante la sinterización de los materiales sintetizados por activación mecanoquímica no suponen un cambio sustantivo respecto a los resultados obtenidos para los materiales sintetizados por vía mezcla de óxidos. Sólo mediante un tratamiento de sinterización rápida con tiempos de 15 minutos es posible mantener la fase BiFeO_3 prácticamente pura en el caso de la composición con niobio. No obstante en estas condiciones el material no densifica adecuadamente.

Respecto a las propiedades de los materiales de BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} :

- En los materiales de Bi(Fe,Ti)O_3 , aunque hay presente una pequeña cantidad de fases secundarias, no se observan fases segregadas en borde de grano que puedan influir en las propiedades. Tampoco se detecta segregación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ni de Fe_3O_4 que pudiera interferir en la señal magnética. Por otro lado, no se detectan cambios apreciables en el estado de oxidación de los átomos de hierro ni en su entorno cristalino. La nanoestructura observada en los materiales dopados con Ti^{4+} es la que controla tanto las propiedades eléctricas como las magnéticas.
- La presencia de estas capas ricas en titanio en borde de grano cambia el balance del mecanismo de compensación de carga creando capas altamente resistivas que se comportan como interfases aislantes disminuyendo la conductividad d.c. del material.
- La presencia de dominios cristalinos nanométricos, de menor tamaño que la longitud de onda que el cicloide de espín, origina un comportamiento ferrimagnético con el campo coercitivo más elevado de los hasta ahora reportados en la literatura para materiales multiferroicos basados en BiFeO_3 .

Conclusions:

In view of the obtained results and discussions described, the following general conclusions can be inferred:

With regards to the synthesis of the perovskite phase:

- The synthesis of the BiFeO_3 phase by a solid state mixed-oxides route leads, in the absence of dopants, to a multiphase scenario in which the BiFeO_3 phase coexists with small proportions of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ secondary phases. No significant changes are observed when modifying parameters like the sintering time or the heating and cooling rates, neither when subsequent thermal treatments are applied to the re-activated system.
- Enhancing the system reactivity by using a chemical synthesis route promotes an increased amount of secondary phases, thereby indicating

that the multiphase condition actually corresponds to an equilibrium situation.

- A reaction mechanism for the solid state synthesis of perovskite BiFeO_3 is for the first time proposed, which explains the formation of the observed parasite phases. Diffusion of Bi^{3+} ions into the Fe_2O_3 particles endorses the formation of BiFeO_3 but, in those regions where a proper stoichiometry is achieved, it also leads to the precipitation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite-like nuclei; the presence of these secondary crystals blocks the reaction progress and impedes the formation reaction of BiFeO_3 to be completed, eventually resulting in a final situation in which three phases coexist in equilibrium.
- In the crystal structure of BiFeO_3 units, the iron atoms typically display the $3+$ oxidation state in its high spin configuration, however a small portion of Fe^{2+} ions in low spin configuration cannot be as well discarded. Accordingly, if the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - FeO , ternary system is considered, the equilibrium coexistence of the three phases above mentioned would rather indicate a $\text{Bi}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)\text{O}_{3-\delta}$ stoichiometry for the BiFeO_3 crystals.
- The amount of secondary phases can be significantly reduced by synthesizing the BiFeO_3 phase in the presence of Ti^{4+} , although the reaction pathways remain unaltered. Ti^{4+} ions mostly incorporate onto the perovskite structure but some fraction also goes inside the secondary phases. Doping with titanium not only reduces the presence of secondary phases but also promotes a decrease in particle size and enhances the homogeneity of the synthesized powder.
- The addition of a small amount of Nb^{5+} or W^{6+} as dopants however modifies the reaction pathways, provoking a different thermal evolution of the crystalline phases. The secondary $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ phases seem to be stabilized in the presence of these dopants, particularly in the case of W^{6+} , and new secondary phases are as well detected. For example when doping with WO_3 , the BiFeO_3 phase coexist with the secondary $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ compound. When the starting composition is modified with Nb_2O_5 , a heterogeneous distribution in particle size is obtained in which niobium is only detected inside the smaller particles.

- The application of the mechanochemical processing, which typically allows the obtaining of metastable phases, apparently results in a pure BiFeO_3 single phase. However subjecting these mechanosynthesized powders to thermal treatments, again leads to the crystallization of small fractions of parasite phases.
- In the presence of Nb^{5+} and W^{6+} the phase evolution during the mechanochemical synthesis of BiFeO_3 is however different, since now the doped BiFeO_3 compound can be achieved. Even though, samples prepared through this method still contain a certain amount of nanocrystalline or amorphous secondary phases and some crystallize on performing subsequent thermal treatments. Particularly in the composition doped with WO_3 , after the thermal treatment a product is obtained containing almost the same amount of BiFeO_3 and $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ phases, and the added W^{6+} seems not to be incorporated into the perovskite lattice. On the contrary in the Nb_2O_5 doped composition the optimum calcining conditions allow the amount of sub-products in this mechanosynthesized powder being even lower than in the same powder prepared by the mixed-oxides route.

With regards to the densification process and the microstructural development of the BiFeO_3 based materials:

- High density undoped and Ti^{4+} -doped BiFeO_3 ceramics can be obtained with controlled microstructure and relatively proportions of secondary phases.
- At temperatures above 800°C the undoped BiFeO_3 ceramics experience a change in the sintering mechanism which consequently modifies the microstructural development. This situation is attributed to the widespread formation of a liquid phase at this temperature.
- In the Ti^{4+} doped materials the lower proportion of secondary phases allows the obtaining of dense ceramics with a stable microstructure up to 900°C . A limited incorporation of Ti^{4+} ions into the perovskite lattice is detected because titanium shows a high tendency to segregate to the grain boundaries. As a result, a complex microstructure is obtained comprised

by BiFeO_3 grains of nanometric size (40-50 nm) separated by Ti-rich layers still retaining the perovskite structure. A solute drag mechanism is behind this configuration, with the Titanium segregated at the grain boundaries inhibiting the growth of the BiFeO_3 grains.

- In the Nb^{5+} or W^{6+} modified compositions, the intermediate reactions determine the material evolution during the sintering stage. In the presence of Nb^{5+} , the Bi-Fe-Nb-O pyrochlore structure formed during the synthesis decomposes on heating giving place to high amounts of Bi-rich phases with significant contents of niobium; also the iron-rich mullite phase is formed. All these bismuth based phases are liquid at the sintering temperature and provoke the material decomposition. In the presence of W^{6+} , the Bi-W phase formed at low temperature retains part of the starting bismuth and lead to a similar process to that of the Nb^{5+} -modified composition. However in this case the Bi-W phase remains as the major phase at high temperatures and this provokes a complete and very fast decomposition of the ferrite. Accordingly, for the BiFeO_3 ceramics modified with Nb_2O_5 or WO_3 no effective doping is ever achieved and instead multiphase materials are obtained in which the perovskite may not be the main phase or it may even decompose completely.
- The thermal evolution of the materials obtained through the mechanochemical activation processing does not substantially differ from that of the materials obtained through the mixed-oxides method. The pure BiFeO_3 single phase can be only obtained for the Nb-modified composition and after applying a 15 minutes fast firing treatment, but even though the material does not densify properly.

With regards to the properties of the Ti^{4+} -doped BiFeO_3 materials:

- Although a small amount of parasite phases is unavoidably present in the $\text{Bi}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_3$ materials, the absence of secondary phases segregated at the grain boundaries minimizes their influence on the electrical properties. Also no segregation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or Fe_3O_4 interfering the magnetic signal is detected. On the other hand, no significant changes are observed in the oxidation state or in the crystalline environment of the iron atoms. Thus is

the obtained nanostructure that really controls the electric and magnetic properties of the Ti^{4+} -doped BiFeO_3 materials.

- The presence of Ti-rich interfaces in between the grains modifies the charge compensating mechanisms and creates highly resistive layers that decrease the direct-current (dc) conductivity of the material.
- The existence of nanometric crystalline domains with lower size than the spin cycloid wavelength causes a ferrimagnetic-like behavior with the highest coercive field ever reported for BiFeO_3 -based multiferroic materials.